

**Synthese und Charakterisierung von biobasierten Polyalkylsuccinaten
zur Anwendung in Schmelzklebstoffen**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Matthias Steffen
aus Recklinghausen

1. Referent: Privatdozent Dr. Ulf Christian Prüße
2. Referent: Professor Dr. Henning Menzel
eingereicht am: 25.07.2019
mündliche Prüfung (Disputation) am: 16.12.2019

Druckjahr 2020

VERÖFFENTLICHUNGEN DER DISSERTATION

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

PUBLIKATIONEN

M. Steffen, H. Storz, *Synthese, Charakterisierung und Stabilisierung von biobasierten Polyalkylsuccinaten*, Chemie Ingenieur Technik **2018**, 90, 1196-1196.

TAGUNGSBEITRÄGE

M. Steffen, H. Storz, *Characterization and long term stability of succinic acid based biopolyesters*, 14th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries, Gent, **2018**.

M. Steffen, J. Paas, H. Storz, P. Remmers, K. Voss, *Entwicklung biobasierter nicht reaktiver Hotmelt-Klebstoffe (BIOHM)*, Statusworkshop Klebstoffe und Bindemittel, Potsdam, **2017**.

DANKSAGUNG

Ich danke Herrn PD Dr. Ulf Prüße für die Überlassung und die Möglichkeit der freien Bearbeitung des Themas.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Henning Menzel für die Übernahme des Koreferats.

Ich danke Prof. Dr. Christel Müller-Goymann für die Übernahme des Vorsitzes.

Ich danke Herrn Dr. H. Storz für die fachliche Unterstützung und Leitung bei der Bearbeitung dieser Arbeit.

Ich danke insbesondere meinem Kollegen Johannes Paas für die anregenden Gespräche und den offenen Gedankenaustausch.

Ich danke dem technischen Personal und den Auszubildenden, insbesondere Stefan Schubert, für die tatkräftige Hilfe bei der täglichen Laborarbeit.

Ich danke Dr. Peter Remmers, Dr. Karsten Voss und dem gesamten beteiligten Team von H.B. Fuller Lüneburg für die spannende Zusammenarbeit, den vielen Impulsen und den wertvollen Einblicken in die Klebstoffindustrie.

INHALTSVERZEICHNIS

Veröffentlichungen der Dissertation	v
Publikationen	v
Tagungsbeiträge	v
Danksagung	vi
Zusammenfassung	x
Summary	xii
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretischer Teil	3
2.1 Polykondensation	3
2.1.1 Reaktionsmechanismus	6
2.2 Verwendete Edukte	7
2.2.1 Bernsteinsäure	8
2.2.2 1,4-Butandiol	8
2.2.3 2,3-Butandiol	9
2.2.4 1,3-Propandiol	9
2.2.5 1,2-Propandiol	10
2.2.6 Ethylenglycol	10
2.3 Homopolyester der Bernsteinsäure	11
2.3.1 Polybutylensuccinat (PBS)	11
2.3.2 Poly-2,3-butylensuccinat (P2,3BS)	12
2.3.3 Poly-1,2-propylensuccinat (P1,2PS)	12
2.3.4 Poly-1,3-propylensuccinat (P1,3PS)	12
2.3.5 Polyethylensuccinat (PES)	13
2.4 Polymer-Blends	14
2.4.1 Allgemeines zu Polymerblends	14
2.4.2 Blends der Polyester der Bernsteinsäure	16
2.5 Weichmacher	17
2.5.1 Allgemeines zu Weichmachern	17
2.5.2 Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO), Polyethylenglycol 600 (PEG600)	18
2.6 Thermische Stabilität	19
2.6.1 Allgemeines zur Stabilität von Polyestern	19
2.6.2 Thermische Stabilität von PBS	20
2.6.3 Verwendete Stabilisatoren	21

2.7	Schmelzklebstoffe	23
2.7.1	Allgemeines zu Schmelzklebstoffen	23
2.7.2	Aufbau von Schmelzklebstoffen	24
2.7.3	Biobasierte Schmelzklebstoffe	25
2.8	Verwendete Mess- und Analysemethoden	27
2.8.1	Rheologie	27
2.8.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	34
2.8.3	Gelpermeationschromatographie (GPC)	36
2.8.4	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)	36
2.8.5	Titration	36
3	Fragestellung und Zielsetzung	38
3.1.1	Zielparameter	38
4	Experimenteller Teil	40
4.1	Synthesen	40
4.2	Titration	41
4.3	Gelpermeationschromatographie (GPC)	41
4.4	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	41
4.5	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	42
4.6	Rheometrie	42
4.7	Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	43
4.8	Blends	43
4.9	Klebtechnische Tests	44
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Reaktionsführung und Katalysatorwahl	45
5.2	Synthese der Homopolyester der Bernsteinsäure	49
5.3	Charakterisierung der Homopolyester	52
5.3.1	Polybutylensuccinat	52
5.3.2	Poly-2,3-butylensuccinat	57
5.3.3	Poly-1,3-Propylensuccinat	60
5.3.4	Poly-1,2-Propylensuccinat	63
5.3.5	Polyethylensuccinat	66
5.3.6	Vergleichende Betrachtung der thermischen Eigenschaften mit Bezug auf Schmelzklebstoffe	69
5.4	Blends der Homopolyester der Bernsteinsäure	70

5.4.1	Blends aus PBS und P2,3BS	70
5.4.2	Blends aus PBS und P1,3PS	75
5.4.3	Blends aus PBS und P1,2PS	78
5.4.4	Blends aus PBS und PES	81
5.4.5	Vergleichende Betrachtung der Blends und Bewertung der Anwendbarkeit dieser in Schmelzklebstoffen	84
5.5	Weichmacher	85
5.5.1	Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO)	85
5.5.2	Polyethylenglycol 600 (PEG600)	87
5.6	Thermische Langzeitstabilität und Stabilisierung von Polybutylensuccinat	90
5.7	Entwicklung biobasierter Schmelzklebstoffe	98
6	Fazit und Ausblick	108
7	Literaturverzeichnis	110
8	Anhang	124
8.1	Synthesen	124
8.2	Abbildungsverzeichnis	131
8.3	Tabellenverzeichnis	134
8.4	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	136
8.5	Chemikalienverzeichnis	137
9	Lebenslauf	Fehler! Textmarke nicht definiert.

ZUSAMMENFASSUNG

Polymere werden in nahezu allen Lebensbereichen für vielfältige Anwendungen verwendet. Alle wichtigen industriell genutzten Polymere basieren auf petrochemischen Ausgangsstoffen. Durch die Endlichkeit dieser Ressourcen und durch Umweltprobleme, die durch die Nutzung auftreten oder verstärkt werden, ist es sinnvoll nach Alternativen zu suchen.

Eine Möglichkeit stellt die Verwendung von nachwachsenden, biobasierten Rohstoffen für die Herstellung von Polymeren dar. Biobasierte Polymere werden allerdings bis heute kaum kommerziell genutzt. Ein Grund dafür sind unzureichende Eigenschaftsprofile, sodass eine Substitution der bisherigen Kunststoffe nicht ohne Einbußen bei der Funktionalität oder Haltbarkeit möglich ist.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, dass biobasierte Materialien zugänglich werden, die durch ihre Eigenschaften gegen kommerzielle Produkte bestehen können. Hierzu wurden biobasierte Polyester und Polyestermischungen entwickelt, mit dem Ziel, diese zur kommerziellen Verklebung von Papier- und Kartonverpackungen zu nutzen. Der Verpackungssektor eignet sich besonders für biobasierte Polymere, da durch die Kurzlebigkeit der meisten Verpackungen der Einsatz von begrenzt vorhandenen Ressourcen besonders fraglich erscheint.

Die untersuchten Polyester basieren auf Bernsteinsäure, die mit den entsprechenden Diolen zu Polybutylensuccinat (PBS), Polyethylensuccinat (PES), Poly-1,2-propylensuccinat (P1,2PS), Poly-2,3-butylensuccinat (P2,3BS) und Poly-1,3-propylensuccinat (P1,3PS) umgesetzt wurde. Es wurden geeignete Synthesen entwickelt, um die Polyester in den benötigten Qualitäten herzustellen. Die Synthesen wurden mittels einer zweistufigen Schmelzpolymerisation durchgeführt. Während in der ersten Phase autokatalytisch Prepolymere gebildet werden, dient in der zweiten Phase Tetra-*n*-butyltitanat als Katalysator, um höhere Molmassen zu erreichen. PBS weist die höchste Reaktivität unter den hier hergestellten Polyestern auf. Mit einer kurzen Reaktionszeit von 4 h konnten hohe Molmassen von bis zu $82.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} M_w$ erreicht werden. Das P2,3BS war am schwersten umzusetzen. Es konnte eine maximale Molmasse von $18.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} M_w$ bei einer vergleichsweise langen Reaktionszeit von 18 h erreicht werden.

Um ein besseres Verständnis der Polyester zu erlangen und eine Grundlage für weitere Arbeiten zu schaffen, wurden diese umfassend charakterisiert. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurden wichtige Stoffparameter, wie der Schmelzpunkt (T_m), das Kristallisationsverhalten und der Glasübergangspunkt (T_g), aufgeklärt. PBS hat den höchsten T_m mit 113°C und P1,3PS den niedrigsten mit 47°C . PBS vereint mit einer T_g von -29°C einen niedrigen Glasübergangspunkt mit einem hohen Schmelzpunkt. Zur Ermittlung des Fließverhaltens wurden Fließkurven im Bereich von $0,1$ bis 100 s^{-1} aufgenommen. Alle Polyester zeigen Fließverhalten, welche von der Scherrate unabhängig sind. Anhand der Fließkurven wurden die Ruhescherviskositäten bestimmt und η - M_w Beziehungen aufgestellt. Aus temperaturabhängigen Fließkurven wurden die Aktivierungsenergien des Fließens nach einem Arrhenius-Ansatz berechnet.

Das Verblenden diente als einfache Methode, um Polyestermischungen mit neuen Eigenschaften herzustellen. Als Basis für die Blends wurde aufgrund seiner positiven thermischen Eigenschaften PBS verwendet, das mit den vier weiteren Polyestern in verschiedenen Verhältnissen gemischt wurde. Die Mischbarkeit wurde mittels Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) durch die Analyse der Glasübergangspunkte ermittelt. Mischungen aus PBS und P1,3PS sowie PBS und P1,2PS zeigen einen T_g , was auf eine vollständige Mischbarkeit hindeutet. Alle weiteren Mischungen zeigen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung maximal eine teilweise Mischbarkeit. Die Mischbarkeit sollte auch mittels DSC durch die Bestimmung der Gleichgewichtsschmelzpunkte (T_m^0) bestimmt werden. Im Falle der Mischbarkeit sollte der T_m^0 sinken und unterhalb des Wertes für reines PBS liegen. Die Analyse erfolgte mittels eines Hoffman-Weeks-Plot, führte allerdings nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen.

Als weitere Möglichkeit, die Stoffeigenschaften zu modellieren, wurden Weichmacher getestet. Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO) und Polyethylenglycol 600 (PEG600) wurden in Verbindung mit PBS untersucht. Im Falle des ESBOs konnte nur ein geringer Effekt bei einer schlechten Löslichkeit im PBS festgestellt werden. Deutlich effektiver ist PEG600. Es kann die Härte, Viskosität und die T_g herabsetzen, was mittels DMA-Messungen und Fließkurven nachgewiesen wurde. Außerdem zeigt PEG600 eine sehr gute Löslichkeit in PBS.

Die thermische Stabilität wurde ausführlich untersucht und Methoden zur Stabilisierung getestet. Mit Blick auf die Anwendung als Schmelzklebstoffe ist die thermische Stabilität ein entscheidender Parameter. Zur Verarbeitung werden die Schmelzklebstoffe in der Regel über längere Zeit im geschmolzenen Zustand vorgehalten. Zur Beurteilung der thermischen Stabilitäten wurden die Viskositäten der Schmelzen verwendet, die über Zeiträume von bis zu 48 h bei 150 °C kontinuierlich gemessen wurden.

PBS als technisch besonders interessanter Polyester unterliegt ohne Stabilisierung einem deutlichen Abbau. Zur Stabilisierung wurde Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (BDICDI), Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphat (BTBP) und ein polymeres Carbodiimid (Handelsname: BioAdimide 500 XT (BioA)) verwendet. Bei den genannten Substanzen und dem kommerziellen Produkt handelt es sich um übliche Stabilisatoren für Polymere. In Verbindung mit PBS kann mit keinem der Stabilisatoren ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden, wenn diese einzeln verwendet werden. Mit einer Mischung aus 3,0 Gew.-% BDICD, 0,2 Gew.-% BTBP und 0,2 Gew.-% BioA ist eine Stabilisierung der Viskosität bei einer maximalen Viskositätsänderung von 9,6 % innerhalb 48 h gelungen. ESBO wurde ebenfalls als bio-basierter Stabilisator getestet und hat sich als äußerst effektiv erwiesen. Bereits mit 0,5 Gew.-% wird über 48 h eine annähernd konstante Viskosität des Polybutylensuccinats erreicht.

Um eine grundsätzliche Eignung der hier entwickelten Produkte als Schmelzklebstoffe abzuschätzen, wurden ein PBS, PBS/P1,2PS Blend und PBS/P1,2PS/PEG600 Blend klebtechnisch untersucht. Mittels DMA wurden die thermo-mechanischen Eigenschaften mit denen zweier kommerzieller Schmelzklebstoffe verglichen. Besonders der PBS/P1,2PS Blend und der zusätzlich durch PEG600 modifizierte Blend weisen mechanische Eigenschaften auf, die denen der kommerziellen Schmelzklebstoffe nahekommen. Da mittels DMA nicht die

Wechselwirkung des Klebstoffes mit dem Substrat analysiert werden kann, wurden Klebeversuche an Pappe bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine grundsätzliche Eignung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Produkte, auch wenn weitere und spezifischere Klebstofftests nötig sind, um das Potenzial vollständig zu bewerten.

SUMMARY

Polymers are used in almost all areas of life for a wide variety of applications. All major industrial polymers are based on petrochemical feedstocks. Due to the finite nature of these resources and the environmental problems that occur, or are exacerbated by their use, it makes sense to search for alternatives.

One possibility is the use of renewable, bio-based raw materials for the production of polymers. However, bio-based polymers are still rarely used commercially. One reason for this is insufficient property profiles, so that substitution of existing plastics is not possible without sacrificing functionality or durability.

The aim of this work is to make bio-based materials accessible that can compete with commercial products due to their properties. Bio-based polyesters and polyester blends have been developed for this purpose with the aim of using them for the commercial bonding of paper and cardboard packaging. The packaging sector is particularly suitable for bio-based polymers, as the short life of most packaging makes the use of limited resources particularly questionable.

The studied polyesters are based on succinic acid, which was converted with the corresponding diols to polybutylene succinate (PBS), poly(ethylene succinate) (PES), poly(1,2-propylene succinate) (P1,2PS), poly(2,3-butylene succinate) (P2,3BS) and poly(1,3-propylene succinate) (P1,3PS). Suitable syntheses were developed to produce the polyester in the required qualities. The syntheses were carried out by means of a two-stage melt polymerization. While in the first phase autocatalytic pre-polymers are formed, in the second phase Tetra-*n*-butyl titanate serves as catalyst to achieve higher molecular weights. PBS has the highest reactivity among the polyesters produced here. With a short reaction time of 4 h, high molecular weights of up to 82,000 g·mol⁻¹ M_w could be achieved. The P2,3BS was most difficult to react. A maximum molecular weight of 18,000 g·mol⁻¹ M_w, with a comparatively long reaction time of 18 h, could be achieved.

In order to gain a better understanding of the polyesters and to create a basis for further work, they were comprehensively characterized. By means of dynamic differential calorimetry (DSC), important material parameters such as the melting point (T_m), the crystallization behavior and the glass transition point (T_g) were determined. PBS has the highest T_m with 113 °C and P1,3PS the lowest with 47 °C. With a T_g of 29 °C, PBS combines a low glass transition point with a high melting point. To determine the flow behavior, flow curves in the range of 0.1 to 100 s⁻¹ were recorded. All polyesters show flow behavior that is independent

of the shear rate. The zero viscosities were determined on the basis of the flow curves and the η - M_w relationships were established. The activation energies of the flow were calculated from temperature-dependent flow curves according to an Arrhenius approach.

Mixing served as a simple method to produce polyester blends with new properties. Due to its positive thermal properties, PBS was used as the basis for the blends, which were mixed with the four other polyesters in different proportions. Miscibility was determined by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) by analyzing the glass transition points. Mixtures of PBS and P1,3PS, as well as PBS and P1,2PS show one T_g , which indicates a complete miscibility. All other blends show at maximum of partial miscibility depending on the composition. Miscibility should also be determined using DSC by determining the equilibrium melting points (T_m^0). In the case of miscibility, T_m^0 should decrease and be below the value for pure PBS. The analysis was performed using a Hoffman-Weeks plot, but did not lead to valuable results.

As another possibility to model the material properties, plasticizers were tested. Epoxidized soybean oil (ESBO) and polyethylene glycol 600 (PEG600) were investigated in combination with PBS. In the case of ESBO, only a small effect could be observed with poor solubility in PBS. PEG600 is much more effective and can reduce hardness, viscosity and the T_g , which has been demonstrated by DMA measurements and flow curves. In addition, PEG600 shows very good solubility in PBS.

Thermal stability has been extensively investigated and stabilization methods have been tested. With regard to the application as hot melt adhesive, thermal stability is a decisive parameter. For processing, the hot melt adhesives are usually kept in the molten state for a longer period of time. The viscosities of the melts, which were continuously measured over periods of up to 48 h at 150 °C, were used to assess the thermal stability.

PBS as a polyester of particular technical interest undergoes significant degradation without stabilization. Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimide (BDICDI), bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphate (BTBP) and a polymeric carbodiimide (trade name: BioAdimide 500 XT (BioA)) were used for stabilization. The mentioned substances and the commercial product are common stabilizers for polymers. In combination with PBS, none of the stabilizers achieved good results when used individually. With a mixture of 3.0 wt.% BDICD, 0.2 wt.% BTBP and 0.2 wt.% BioA a stabilization of the viscosity with a maximum viscosity change of 9.6% within 48 h was achieved. ESBO has also been tested as a bio-based stabilizer and has proven to be extremely effective. Already with 0.5 wt.%, an almost constant viscosity of the polybutylene succinate is achieved over 48 h.

In order to assess the basic suitability of the products developed here as hot melt adhesives, a PBS, PBS/P1,2PS Blend and PBS/P1,2PS/PEG600 blend were tested as adhesives. DMA was used to compare the thermo-mechanical properties with those of two commercial hot melt adhesives. Especially the PBS/P1,2PS blend and the blend additionally modified by PEG600 have mechanical properties similar to those of commercial hot melt adhesives. Since DMA cannot be used to analyze the interaction of the adhesive with the substrate, tack tests were carried out on cardboard at different temperatures. The results show a fundamental suitability

of the products, although further and more specific tests are necessary to fully evaluate the potential.

1 EINLEITUNG UND MOTIVATION

Polymere sind allgegenwärtig und essentiell für unseren modernen Lebensstil. Die Anwendungen reichen von kurzlebigen Verpackungsmaterialien über Alltagsgegenstände bis hin zu Hightechprodukten. Während die ersten von Menschen synthetisierten Polymere, wie z.B. Casein, Gelatine, Schellack, Celluloid oder Zellophan, biobasiert sind, sind alle heute wichtigen Polymere auf petrochemische Ausgangsstoffe angewiesen.^[1]

Die Abhängigkeit von einer endlichen Ressource wird zunehmend kritisch gesehen. Exakte Vorhersagen, wie lange die vorhandenen Reserven an fossilen Rohstoffen in der Lage sind die Nachfrage zu decken, sind schwierig und erweisen sich häufig als unzutreffend.^[2,3] Unstrittig ist, dass die Nutzungsdauer fossiler Rohstoffe endlich ist. Neben der Limitierung durch die Menge an Reserven sind gesellschaftliche und politische Aspekte bestimmend für deren Nutzbarkeit. Die internationale Klimapolitik hat sich zum Ziel gesetzt, die globale Erderwärmung auf 2 °C gegenüber dem Niveau vor der Industrialisierung zu beschränken.^[4] Das Intergovernmental Panel of Climate Change hat ermittelt, dass zwischen 2011 und 2050 maximal 1.240 Gt CO₂ ausgestoßen werden dürfen, um dieses Ziel zu erreichen.^[5] Die fossilen Reserven entsprechen einer Menge von 11.000 Gt CO₂. Hieraus ergibt sich, dass ein wesentlicher Teil der noch vorhandenen fossilen Reserven und sämtliche fossilen Ressourcen in der Erde verbleiben müssen, um die internationalen Klimaziele zu erreichen.^[6] Auch wenn diese Überlegungen auf die Energiegewinnung abzielen, gelten sie mit Einschränkungen auch für petrochemisch basierte Produkte. Insbesondere Polymere werden häufig für kurzlebige Anwendungen, wie z.B. im Verpackungsbereich, eingesetzt. Der entstehende Plastikabfall setzt, sofern er zur Entsorgung verbrannt wird, das gebundene fossile CO₂ in die Atmosphäre frei.

Kommerzielle Polymere sind auch losgelöst von der Endlichkeit fossiler Rohstoffe problematisch. Petrochemische, industriell genutzte Polymere bzw. der daraus hergestellte Plastik sind in der Regel nicht bioabbaubar und verbleiben aufgrund ihrer hohen Stabilität lange in der Umwelt. Es wird angenommen, dass jährlich mehrere Millionen Tonnen Plastikabfälle in die Ozeane gelangen und sich dort akkumulieren.^[7,8] Die bekannten und möglichen negativen Auswirkungen auf die aquatischen Lebensräume sind vielfältig. Insbesondere Mikroplastikpartikel stehen im Fokus, da sie in die Nahrungskette gelangen, über die Nahrung auch vom Menschen aufgenommen werden und eine potentielle Gesundheitsgefahr darstellen.^[9,10]

Eine Möglichkeit, Polymere unabhängig von fossilen Rohstoffen zu nutzen und die Umweltproblematik abzumildern, stellt die Verwendung von biobasierten und bioabbaubaren Polymeren dar. Der Begriff der biobasierten Polymere wird in der Literatur nicht einheitlich verwendet und teilweise synonym für bioabbaubare Polymere genutzt. Ein biobasiertes Polymer lässt sich dadurch definieren, dass es aus erneuerbaren Ausgangsstoffen synthetisiert wird und/oder biologisch abbaubar ist. Hieraus ergeben sich drei mögliche Varianten von Bio-Polymeren: Abbaubare petrochemische-, abbaubare biobasierte- und nicht abbaubare biobasierte Polymere.^[11]

Die vielversprechendsten biobasierten und bioabbaubaren Polymere finden sich in der Klasse der aliphatischen Polyester. Polymilchsäure, Polyhydroxybutyrat und Polyalkylsuccinate sind einige häufig genannte Beispiele.^[12–16] Kommerzielle Anwendungen für biobasierte Polymere und Plastik finden sich bereits im medizinischen Bereich, der Elektronikbranche und insbesondere in der Verpackungsindustrie. Verpackungen haben in der Regel eine kurze Nutzungsdauer, sodass die biologische Abbaubarkeit hier am ehesten als sinnvoll und umweltfreundlich erachtet wird. Die im Vergleich zu kommerziellen Produkten schlechteren Eigenschaften, wie die geringere Langzeitstabilität oder höhere Gasdurchlässigkeit, wirkt sich durch die kurze Verwendungsdauer kaum negativ aus.^[17,18] Generell sind die vergleichsweise schlechten Produkteigenschaften in Verbindung mit meist höheren Herstellungskosten eine große Hürde für die Kommerzialisierung von Bio-Kunststoffen. Größere Marktanteile lassen sich nur ermöglichen, wenn die biobasierten Produkte einen fassbaren Vorteil gegenüber den etablierten petrochemischen aufweisen. Studien zeigen, dass für Konsumenten die Tatsache, dass ein Produkt biobasiert ist, keinen Kaufgrund darstellt. Preis, Aussehen und Produkteigenschaften sind entscheidender als die Rohstoffbasis. Um die Akzeptanz von biobasierten Produkten zu steigern, ist es sinnvoller, diese mit besseren oder neuen Eigenschaften im Vergleich zu den etablierten Produkten auszustatten, anstatt in erster Linie die Vorteile für die Umwelt in den Vordergrund zu stellen.^[19,20]

Die starke Abhängigkeit von begrenzten fossilen Ressourcen und die Verschmutzung der Umwelt durch kommerzielle, nicht abbaubare Kunststoffe sind zwei angesprochene Gründe, die ein Umdenken hin zu biobasierten Produkten fordern. Die Etablierung biobasierter Produkte kann nur gelingen, wenn Produkte entwickelt werden, die sich gegen die vorhandene Konkurrenz durchsetzen können und klare Vorteile in der Anwendung bieten.

Ziel dieser Arbeit ist es, biobasierte Polyester auf Basis von Bernsteinsäure herzustellen und zu charakterisieren. Durch das Verblenden der Polyester sollen Eigenschaften gezielt eingestellt werden und die Mischbarkeit untersucht werden. Die Stabilität und Möglichkeiten der Stabilisierung der Polyester sollen ausführlich untersucht werden. Die Ergebnisse sollen genutzt werden, um eine Anwendung der Polyester und Polyester-Blends als Schmelzklebstoffe zur Papier- und Kartonverklebung abzuschätzen.

2 THEORETISCHER TEIL

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und Hintergründe dieser Arbeit erläutert. Es wird die Polykondensation beschrieben und deren Mechanismus dargestellt. Die verwendeten Edukte und dargestellten Polyester werden erläutert. Die Theorie zu Polymyberblends und den hier hergestellten Blends wird diskutiert. Die Funktionsweise von Weichmachern wird allgemein beschrieben und die in dieser Arbeit verwendeten Weichmacher werden vorgestellt. Die thermische Stabilität von Polyestern und Abbauprozesse, sowie die verwendeten Stabilisatoren, werden besprochen. Die Theorie zu Schmelzklebstoffen wird betrachtet und abschließend werden alle verwendeten Mess- und Analysemethoden beschrieben und erläutert.

2.1 POLYKONDENSATION

Die Polykondensationsreaktion zählt zu den Stufenwachstumsreaktionen und dient dazu, Polymere aus Monomeren aufzubauen. Die Reaktion verläuft stufenweise durch die Umsetzung der funktionellen Gruppen der Monomere. Die Kettenlänge wächst graduell und vergleichsweise langsam. Der Anteil der Monomere geht aber bereits bei geringen Umsätzen gegen Null. Als Umsatz gilt hier der Umsatz der funktionellen Gruppen.^[21] Damit die Reaktion ablaufen kann, müssen die Monomere jeweils mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten. Wichtige Stoffklassen, die mittels der Polykondensation hergestellt werden, sind Polyester, Polyamide und Polycarbonate. Die schematischen Reaktionsverläufe sind in Abbildung 1 dargestellt.

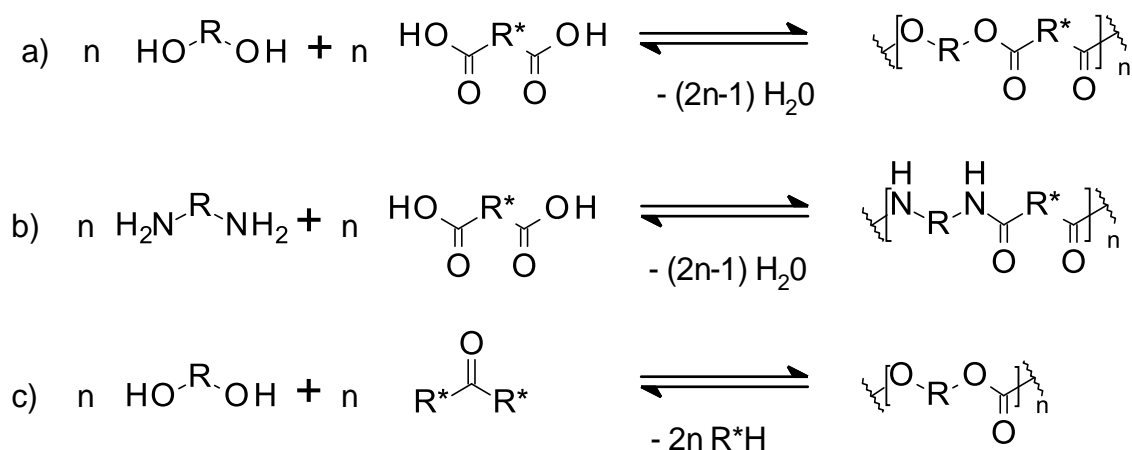


Abbildung 1: Schematischer Verlauf der Synthese von a) Polyestern, b) Polyamiden und c) Polycarbonaten.

Wie in Abbildung 1 dargestellt, kann die Synthese von Polyestern durch die Umsetzung von Diolen mit Dicarbonsäuren erfolgen. Polyethylterephthalat (PET) zählt zu den wichtigsten kommerziell genutzten Polyestern und wird durch die Umsetzung von Terephthalsäure mit Ethylenglycol gewonnen. PET wird unter anderem für Fasern, Folien und Flaschen verwendet.^[22]

Zur Herstellung von Polyamiden werden Diamine und Dicarbonsäuren zur Reaktion gebracht. Ein bedeutendes Polyamid ist das Nylon 6.6, das aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure hergestellt wird.^[23]

Polycarbonate sind lineare Polyester der Kohlensäure. Große Bedeutung kommt der Umsetzung von Bisphenol A mit Phosgen zu.^[24] Neben der Verwendung von zwei verschiedenen Monomeren kann auch ein Monomer mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen genutzt werden, wie es beispielhaft in Abbildung 2 für ein Polyester dargestellt ist.

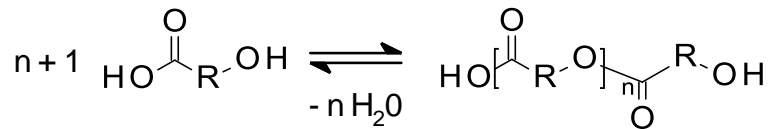


Abbildung 2: Polykondensation mit einem bi-funktionellen Monomer.

Bei Polykondensationen werden erst bei sehr hohen Umsätzen auch hohe Polymerisationsgrade erreicht. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Umsatz und Polymerisationsgrad kann die Carothers-Gleichung genutzt werden. Im Falle von zwei in äquimolarem Verhältnis vorliegenden Monomeren ist der Polymerisationsgrad:

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (1)$$

mit \overline{X}_n als zahlengemittelter Polymerisationsgrad und p als Umsatz gemäß:

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (2)$$

mit N_0 als Anzahl der Monomere zu Beginn der Reaktion und N_t als Anzahl der zum Zeitpunkt t noch vorhandenen Monomere. Liegt ein Monomer im Überschuss vor, wird ein Stöchiometriefaktor r gemäß:

$$r = \frac{N_A}{N_B} \quad (3)$$

verwendet, mit N_A als Anzahl der Monomere A und N_B entsprechend als Anzahl der Monomere B. Der Faktor r ist definitionsgemäß immer < 1 . Die Carothers-Gleichung ergibt sich dann zu:

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (4)$$

Die Carothers-Gleichung ist in Abbildung 3 grafisch dargestellt.^[24]

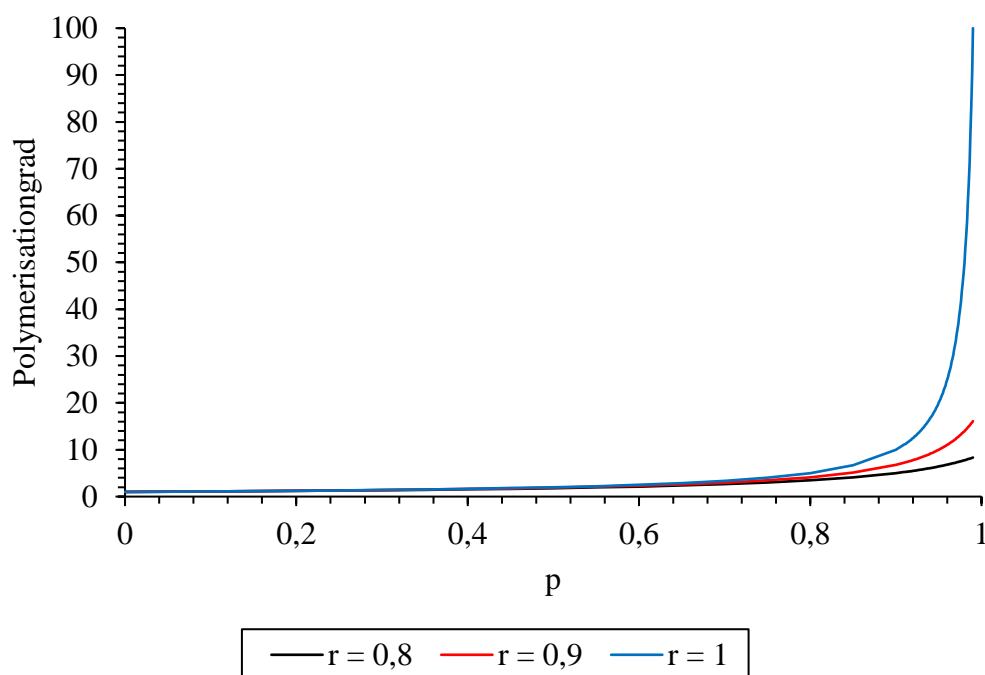


Abbildung 3: Grafische Darstellung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit des Umsatzes p und des Faktors r gemäß der Carothers-Gleichung.

Die Grafik veranschaulicht, dass erst bei hohen Umsätzen der Polymerisationsgrad deutlich ansteigt. Gleichzeitig wird deutlich, dass der Faktor r möglichst 1 sein sollte, um hohe Polymerisationsgrade zu erreichen. Leichte Abweichungen von einem stöchiometrischen 1:1 Verhältnis der Edukte führt bereits zu drastisch geringeren Polymerisationsgraden.^[24] Neben dem Verhältnis der Edukte spielt bei der Polykondensation das Gleichgewicht eine wichtige Rolle. Für eine Polyestersynthese ist das Gleichgewicht gemäß:

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}] \cdot [\text{OH}]} \quad (5)$$

gegeben, mit COOH als Dicarbonsäure und OH als Diol. Wird ein r von 1 eingehalten, wird die Gleichgewichtslage durch die Gleichgewichtskonstante K bestimmt und ist nur durch die Konzentration des Wassers beeinflussbar. Um das Gleichgewicht auf die Seite der Polymere zu verschieben, wird das bei der Polymerisation entstehende Wasser entfernt. Das Kondensat wird durch Destillation unter vermindertem Druck aus dem System entfernt und das Gleichgewicht so auf die Produktseite verschoben.^[25]

2.1.1 REAKTIONSMECHANISMUS

Die Polykondensationsreaktion läuft säurekatalytisch ab. Die Veresterung der Dicarbonsäure erfolgt gemäß dem Mechanismus der Fischer-Veresterung.^[26] Der Mechanismus ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

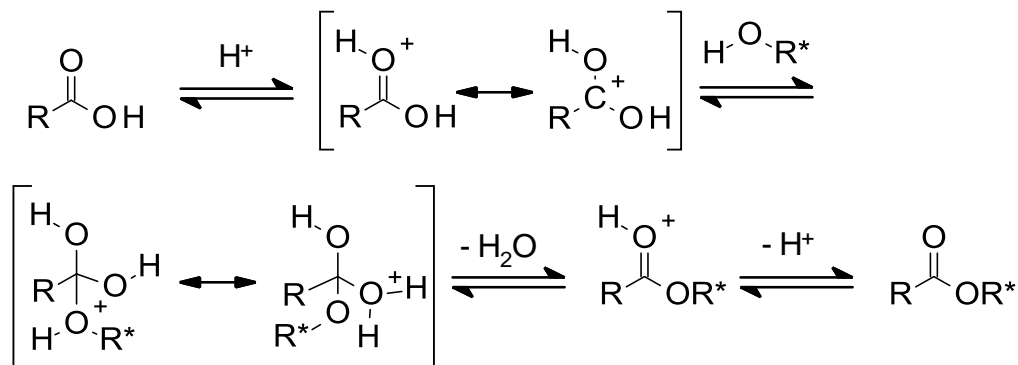


Abbildung 4: Mechanismus der Fischer-Veresterung.

Die Carbonsäure wird im ersten Schritt durch die Addition eines Protons aktiviert. Bei einer autokatalytischen Reaktionsführung stammt das Proton von der Dicarbonsäure. Durch die abnehmende Konzentration der Dicarbonsäure während des Reaktionsverlaufs wird diese als Katalysator entzogen und die Reaktion immer langsamer. Um diesen Effekt zu umgehen, kann ein externer saurer Katalysator, wie z.B. *para*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH), benutzt werden.^[27] Der Alkohol greift das zuvor gebildete Carbokation an und es entsteht ein Oxoniumion. Durch Elektronenumlagerungen wird erst Wasser abgespalten und durch die Abspaltung eines Protons der Ester gebildet.

Säuren können als effiziente Katalysatoren für Polykondensationen dienen, haben aber einige Nachteile. Besonders die geringe Selektivität ist problematisch, da viele Nebenreaktionen ablaufen. Metallkatalysatoren, wie Zinkacetat, Diantimontrioxid, organometallische Verbindungen und besonders Titanalkoxide, werden bevorzugt als Katalysatoren zur Polyesterbildung verwendet. Titanalkoxide, wie z.B. das in dieser Arbeit verwendete Tetra-*n*-butyltitanat (TBT), werden aufgrund ihrer hohen Aktivitäten gerne eingesetzt.^[28,29]

Der Reaktionsmechanismus der titankatalysierten Polyesterbildung ist in Abbildung 5 dargestellt. Der Metallkatalysator komplexiert eine Carboxylgruppe eines zuvor autokatalytisch gebildeten Polymers. Ein weiteres Polymer reagiert mit einer endständigen Hydroxylgruppe mit dem am Katalysator koordinierten Polymer, wodurch eine instabile, viergliedrige Verbindung entsteht, die zu einem stabilen Polymer und einem Diol zerfällt. Das niedermolekulare Diol wird durch Destillation unter Vakuum aus der Reaktion entfernt.^[30,31] Der durch Metalle katalysierte Mechanismus entspricht einer Umesterung, während es sich bei dem säurekatalysierten Mechanismus um eine Veresterung handelt. Häufig werden in einer ersten Reaktionsphase autokatalytisch Prepolymere gebildet, die in einer zweiten Reaktionsphase durch Metallkatalysatoren zu hochmolekularen Polyestern umgeestert werden.

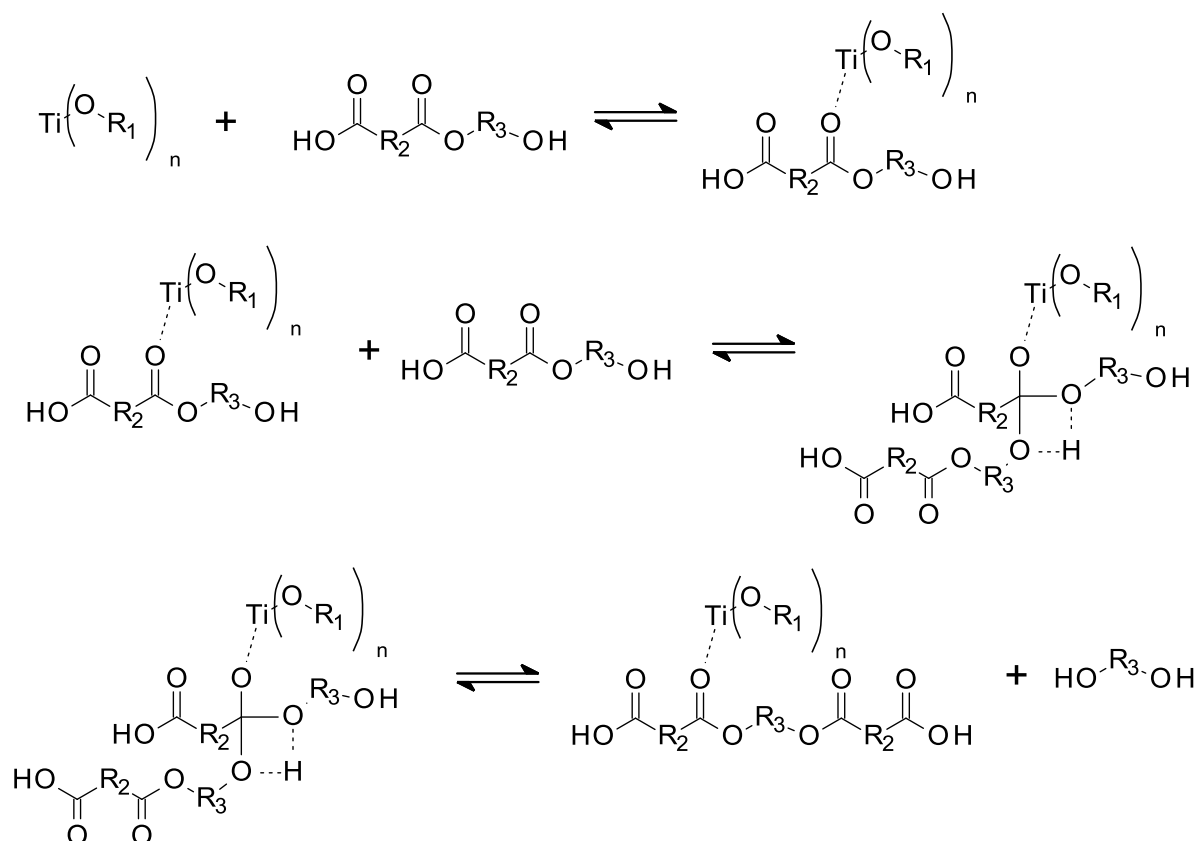
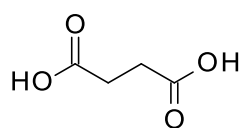


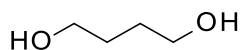
Abbildung 5: Mechanismus der Umesterung mittels eines Titankatalysators.

2.2 VERWENDETE EDUKTE

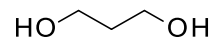
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Abbildung 6 dargestellten Edukte zur Herstellung der Homopolyester verwendet.



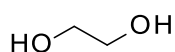
Bernsteinsäure
1



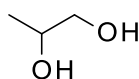
1,4-Butandiol
2



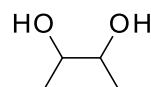
1,3-Propandiol
3



Ethylenglycol
4



1,2-Propandiol
5



2,3-Butandiol
6

Abbildung 6: Verwendete Monomere zur Synthese der Homopolyester.

Alle verwendeten Diole sind biobasiert herstellbar und teilweise auch bereits kommerziell biobasiert erhältlich. Als Dicarbonsäure wurde die Bernsteinsäure (**1**) genutzt. Als lineare Diole kamen das 1,4-Butandiol (**2**), 1,3-Propandiol (**3**) und das Ethylenglycol (**4**) zur Anwendung. 1,2-Propandiol und 2,3-Butandiol ermöglichten es, Polyester mit einer bzw. zwei Methyl-Seitengruppen herzustellen. Die gewählten Diole erlauben gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der Polyester zu nehmen. Durch die Kombination der Bernsteinsäure mit 1,4-Butandiol (**1**), 1,3-Propandiol (**2**) oder Ethylenglycol (**3**) erhält man kristalline Polyester, während 1,2-Propandiol (**5**) und 2,3-Butandiol (**6**) zu amorphen Polyestern führen. Im Folgenden werden die einzelnen Edukte näher beschrieben und biobasierte Syntheserouten aufgezeigt.

2.2.1 BERNSTEINSÄURE

Bernsteinsäure gehört gemäß eines Berichtes des US Departments of Energy von 2004 zu den wichtigsten biobasierten Plattformchemikalien.^[32] Im Rahmen einer Aktualisierung und Neubewertung dieser Studie konnte Bozell *et al.* 2010 das große Potenzial der Bernsteinsäure als biobasierte Plattformchemikalie bestätigen.^[33] Die Eignung als Plattformchemikalie begründet sich darin, dass Bernsteinsäure zu diversen Grundchemikalien wie 1,4-Butandiol, Adipinsäure, Tetrahydrofuran, γ -Butyrolacton oder *n*-Methylpyrrolidon umgesetzt werden kann.^[34]

Bernsteinsäure wird durch die katalytische Hydrierung von petrochemisch gewonnener Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid erhalten.^[35] Biobasiert wird sie durch die Fermentation von Kohlenhydraten wie Glukose, Xylose oder Stärke gewonnen. Geeignete Mikroorganismen sind unter anderem *Actinobacillus succinogenes*^[36,37], *Anaerobiospirillum succiniciproducens*^[38,39], *Mannheimia succiniciproducens*^[40] und rekombinierte *Escherichia coli* Bakterien.^[41,42] Bernsteinsäure ist biobasiert bereits im industriellen Maßstab verfügbar und wird zur Zeit hauptsächlich von BioAmber, Myriant, Succinity und Reverdia vertrieben.^[43,44] Durch die industrielle Verfügbarkeit ist Bernsteinsäure eine ideale Ausgangsverbindung für diese Arbeit, da so eine einfache Übertragung der Ergebnisse auf einen industriellen Maßstab möglich ist.

2.2.2 1,4-BUTANDIOL

1,4-Butandiol findet überwiegend in der Polymersynthese von Polyurethanen und Polybutylenterephthalat Verwendung. Es wird auch als Ausgangsmaterial für die Produktion von Tetrahydrofuran und Butyrolacton genutzt.^[45] Petrochemisch wird 1,4-Butandiol hauptsächlich aus Acetylen und Formaldehyd (Rippe-Prozess)^[46], 1,3-Butadien (Mitsubishi Prozess)^[47,48] oder Maleinsäureanhydrid (Davy-Prozess)^[49] hergestellt.

Die biotechnologische Herstellung von 1,4-Butandiol wird dadurch erschwert, dass dieses nicht natürlich vorkommt und von keinem bekannten Mikroorganismus auf natürliche Weise produziert wird.^[50] Mittels genetisch modifizierten *Escherichia coli* Stämmen ist die direkte

Synthese von 1,4-Butanediol aus Glucose möglich^[50,51] Ausgehend von Dextrose ist es mittels eines *Escherichia coli* Stamms bereits gelungen, 1,4-Butandiol in kommerziellen Größen herzustellen.^[52] 1,4-Butandiol wird auch aus der Hydrierung der, kommerziell bereits gut verfügbaren, biobasierten Bernsteinsäure hergestellt. Über diesen Herstellungsweg wird der größte Teil des verfügbaren biobasierten 1,4-Butandiols produziert.^[53,54]

2.2.3 2,3-BUTANDIOL

2,3-Butandiol hat weitreichende Anwendungen und wird aufgrund seines niedrigen Gefrierpunktes von -60 °C z.B. in der Medizin als Frostschutzmittel verwendet.^[55] Außerdem hat es Potenzial als biobasierter Treibstoff bzw. als Additiv für Benzin.^[56,57] Es kann zu 1,3-Butadien umgesetzt werden, das in der Herstellung von Polymeren Verwendung findet.^[55] 2,3-Butandiol selbst wird in der Chemie für die Synthese von Polymeren und zur Erzeugung von Quervernetzungen verwendet.^[45]

Herstellbar ist 2,3-Butandiol durch die Hydrolyse des petrochemischen 2,3-Epoxybutans.^[45] Biobasierte, biotechnologische Herstellungsmethoden sind lange bekannt und bereits 1906 wurde 2,3-Butandiol von Harden und Walpol und 1912 von Harden und Norris mittels *Klebsiella pneumoniae* biotechnologisch hergestellt.^[58] 1933 wurde ein Prozess zur Herstellung von 2,3-Butandiol aus Saccharose im industriellen Maßstab vorgestellt.^[59] Mittlerweile sind eine Vielzahl von biotechnologischen Methoden bekannt, um 2,3-Butandiol aus unterschiedlichsten biobasierten Substraten zu erzeugen. Auch enantiomerenreines 2,3-Butandiol kann biotechnologisch hergestellt werden.^[55,60]

2.2.4 1,3-PROPANDIOL

1,3-Propandiol wird unter anderem in der Synthese von Polymeren und Harzen zur Herstellung von Farben und Klebstoffen oder als Frostschutzmittel verwendet.^[61] Polytrimethylenterephthalat entsteht durch die Polykondensation von 1,3-Propandiol mit Terephthalsäure und ist ein wichtiger Ausgangsstoff zur Herstellung von Fasern für Bekleidung und Teppiche.^[22,62]

Petrochemisch wird 1,3-Propandiol ausgehend von Acrolein oder Ethylenoxid hergestellt. Zur biotechnologischen Herstellung werden als Ausgangsstoffe Glucose, Saccharose und insbesondere Glycerin genutzt.^[61,63,64] Ausgehend von Glycerin kann 1,3-Propandiol mittels Mikroorganismen verschiedenster Gattungen, wie *Klebsiella*, *Citrobacter* oder *Clostridium*, produziert werden.^[65-67] Ein kommerzieller biotechnischer Prozess zur Herstellung von biobasiertem 1,3-Propandiol wurde von Genecor und DuPont entwickelt.^[50,63]

2.2.5 1,2-PROPANDIOL

1,2-Propandiol hat vielfältige Anwendungen, wie z.B. die Synthese von Polyestern und Harzen.^[68] Es dient auch als Enteisungs- und Frostschutzmittel für Flugzeuge und wird in flüssigen Reinigungsmitteln verwendet.^[68] Außerdem findet es Anwendungen bei der medizinischen Kryokonservierung.^[69,70]

1,2-Propandiol wird petrochemisch durch die Hydrolyse von Propylenoxid hergestellt.^[45] Biobasiert ist 1,2-Propandiol durch katalytische Hydrogenolyse von Glycerin zugänglich.^[71–73] Für die biotechnologische Herstellung eignen sich einige Mikroorganismen, wie *Clostridium thermosaccharolyticum*^[74], *Saccharomyces cerevisiae*^[75], *Escherichia coli*^[76,77] oder *Corynebacterium glutamicum*.^[78] Es sind mehrere biotechnologische Prozesse zur Herstellung von 1,2-Propandiol bekannt, die allerdings noch nicht auf eine kommerzielle Produktion zugeschnitten sind.^[68,79]

2.2.6 ETHYLENGLYCOL

Ethylenglycol ist eine wichtige industrielle Basischemikalie und hat darüber hinaus weitreichende Anwendungen, z.B. als Frostschutzmittel. Ethylenglycol wird für die Produktion von Polyethylenterephthalat, einem der bedeutendsten Kunststoffe, genutzt.^[80,81] Ethylenglycol wird auf petrochemischer Basis durch die katalytische Hydrolyse von Ethylenoxid hergestellt.^[82–84] Insbesondere der Shell-OMEGA-Prozess konnte sich durchsetzen.^[85] Biotechnologisch kann Ethylenglycol, ausgehend von Xylose, durch ein metabolisch veränderten *Escherichia coli* Mikroorganismus dargestellt werden.^[86] Der biotechnologischen Produktion von Ethylenglycol kommt allerdings keine große Bedeutung zu. Biobasiert wird Ethylenglycol überwiegend durch die katalytische Konversion von biobasierten Ausgangsstoffen produziert. Es ist eine Vielzahl von entsprechenden Prozessen bekannt. Als Ausgangsstoffe können Cellulose, Glycerin, Glucose oder Fructose dienen.^[81,87–89] Biobasiertes Ethylenglycol ist kommerziell verfügbar und wird überwiegend ausgehend von Bio-Ethanol hergestellt.^[80,90]

2.3 HOMOPOLYESTER DER BERNSTEINSÄURE

Mit den in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsstoffen (vgl. 2.2) wurden fünf Homopolyester der Bernsteinsäure synthetisiert: Polybutylensuccinat (PBS), Poly-1,3-propylensuccinat (P1,3PS), Polyethylensuccinat (PES), Poly-1,2-propylensuccinat und Poly-2,3-butylensuccinat (P2,3BS). Allen Polyestern gemein ist, dass sie prinzipiell biobasiert herstellbar sind und außerdem eine biologische Abbaubarkeit aufweisen.^[14,27,91–93] Im Folgenden werden der Stand der Technik und die vorhandene Literatur zu den einzelnen Polyestern zusammengefasst.

2.3.1 *POLYBUTYLENSUCCINAT (PBS)*

PBS zählt aufgrund seiner ausgewogenen Eigenschaften, guter Verarbeitbarkeit und chemischer Resistenz zu den interessantesten biobasierten und bioabbaubaren Polymeren und wurde bereits weitreichend erforscht.^[94] Die Eigenschaften sind vergleichbar mit denen von petrochemischen Massenkunststoffen. Der Schmelzpunkt (T_m) liegt mit 90-120 °C in der Region von LDPE, die Glasübergangstemperatur (T_g) mit -45 bis -10 °C liegt zwischen den Glasübergangspunkten von PE und PP, die Zugfestigkeit befindet sich ebenfalls zwischen PE und PP und die Härte kann zwischen LDPE und HDPE eingeordnet werden.^[95]

PBS ist ein typischer Thermoplast und kann mit diversen Methoden, wie Spritzgießen, Extrusion oder Filmblasen, verarbeitet werden.^[96] Anwendungen für PBS finden sich z.B. in der Verpackungsindustrie, zur Verpackung von Lebensmitteln oder für die Herstellung von Einwegmaterialien, wie Geschirr.^[95] Im Agrarsektor wird PBS für Mulchfolien und zur verzögerten Freisetzung von Pestiziden und Dünger verwendet.^[95,97]

PBS entsteht aus der Polykondensation der Bernsteinsäure mit 1,4-Butandiol. Als Katalysatoren für die Herstellung eignen sich Titan-Verbindungen, wie das Tetra-*n*-butyltitanat (TBT)^[98–102] oder Tetraisopropyltitanat^[103–105], wobei TBT überwiegend verwendet wird.^[106] Seltener werden SnCl_2 ^[107], Attapulgit-Sn-Katalysatoren^[108], Distannoxane^[109–111] oder Seltenen Erden Triflate^[112,113] als Katalysatoren genutzt. Letztere erlauben eine besonders milde Reaktionsführung. Neben den Metallkatalysatoren sind Säuren als Katalysatoren geeignet. Häufig wird *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) verwendet.^[27] Biobasiertes PBS war lange unter dem Markennamen BIONOLLE (Hersteller: Showa Denko) kommerziell verfügbar und wird aktuell unter anderem von Mitsubishi unter dem Markennamen BioPBS vertrieben.^[114,115]

2.3.2 POLY-2,3-BUTYLENSUCCINAT (P2,3BS)

Das amorphe P2,3BS entsteht aus der Polykondensation von Bernsteinsäure und 2,3-Butandiol. Das P2,3BS findet in der Literatur kaum Beachtung. Im Bereich der chemischen Arbeiten wurde es zur Modifizierung von Urethanen genutzt.^[116] Häufiger wird P2,3BS auf Grund seiner Bioabbaubarkeit für medizinische Anwendungen vorgeschlagen. Es wurde als Ausgangsstoff zur Herstellung von Röhren untersucht, die zur Regeneration von Nerven angewendet werden sollen.^[117] Eine Vielzahl von medizinischen Patenten erwähnen P2,3BS als mögliche Ausgangsverbindung. Die Anwendungen umfassen unter anderem medizinische Klebstoffe^[118], Prothesen^[119] oder Kapseln zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen.^[120,121] Eine wissenschaftliche Betrachtung und Charakterisierung des P2,3BS wurde bisher nicht veröffentlicht.

2.3.3 POLY-1,2-PROPYLENSUCCINAT (P1,2PS)

Das amorphe P1,2PS ist durch die Polykondensation der Bernsteinsäure mit 1,2-Propandiol zugänglich. Nur wenig Literatur beschäftigt sich mit dem reinem P1,2PS. Bisher wurde die Struktur des Polyesters mittels NMR aufgeklärt.^[122] Longo *et al.* stellte enantiomenreines P1,2PS her um es zu Stereokomplexen mit verbesserten thermischen Eigenschaften umzusetzen.^[123] P1,2PS wurde als Weichmacher für PBS untersucht. Die flexiblen P1,2PS-Segmente werden durch Diisocyanate in die PBS-Ketten eingebracht, um Multiblock-Copolymere herzustellen. Sich so ergebende Einflussmöglichkeiten auf die mechanischen, thermischen und Kristallisationseigenschaften wurden untersucht.^[92,124–127] Dieser Idee folgend wurde Polybutylenfumarat (PBF) mit P1,2PS zu Multiblock-Copolyestern umgesetzt, um die Kristallinität des PBF zu erniedrigen und die Bioabbaubarkeit zu erhöhen.^[128] Als Weichmacher wurde P1,2PS für Polypropylencarbonat erfolgreich als Blend-Komponente getestet.^[129]

2.3.4 POLY-1,3-PROPYLENSUCCINAT (P1,3PS)

P1,3PS ist ein überwiegend amorpher Polyester, der aus der Polykondensation der Bernsteinsäure mit 1,3-Propandiol entsteht. Reines P1,3PS wurde von Chandure und Umare synthetisiert und charakterisiert. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels NMR und FT-IR, die thermischen Eigenschaften wurden durch DSC bestimmt. Außerdem wurde der enzymatische Abbau betrachtet.^[130,131] Tsai *et al.* hat P1,3PS mit PES verglichen und Copolyester hergestellt.^[132] Bikiaris *et al.* hat die Polykondensationsreaktion für P1,3PS, PES und PBS mathematisch modelliert.^[133] Schrock *et al.* konnte die Temperatur-Viskositäts-Abhängigkeit nach Arrhenius für das P1,3PS aufstellen.^[134] Die biologische Abbaubarkeit des P1,3PS ist höher als die des PBS oder PES.^[16] Die Kristallinität des P1,3PS ist aber deutlich geringer als die des PBS und PES.^[101] P1,3PS wurde deswegen häufig verwendet, um die Kristallinität des PBS zu senken und die Bioabbaubarkeit zu erhöhen. Die Eigenschaften von Poly(butylen-*co*-propylen)succinaten sind in der Literatur gut beschrieben.^[135–139] Die thermische Stabilität des

P1,3PS ist im Vergleich mit anderen aliphatischen Polyestern hoch. Mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wurde der thermische Abbau und die thermische Stabilität untersucht.^[140]

2.3.5 POLYETHYLENSUCCINAT (PES)

PES wird aus der Polykondensation der Bernsteinsäure mit Ethylenglycol hergestellt und gehört mit PBS zu den wenigen Polyestern der Bernsteinsäure, die einen Schmelzpunkt über 100 °C besitzen (T_m von PES ca. 108 °C).^[132] Die Eigenschaften des PES sind annähernd vergleichbar mit denen von Massenkunststoffen wie LDPE oder PP.^[141] PES steht dementsprechend im Fokus diverser Untersuchungen. Die Kinetik der Synthese des PES wurde bereits 1937 von Flory aufgeklärt.^[142] Die mathematische Modellierung der Polykondensationsreaktion des PES wurde von Bikiaris *et al.* durchgeführt.^[133] Das Schmelzverhalten und das Auftreten mehrerer Schmelzpeaks wurden im Rahmen einiger Arbeiten diskutiert.^[101,143,144] Die Kristallisation und die Kristallstrukturen des PES wurden ebenfalls intensiv untersucht.^[145–147] Der Effekt der Molmasse auf die Kaltkristallisation^[148], die Auswirkung von Spannung auf die Kristallstruktur^[149], die nonisothermale Kristallisation von PES^[150] oder die Auswirkung des biologischen Abbaus auf die Kristallstruktur von PES werden in der Literatur besprochen. Die thermische Stabilität und die Mechanismen des thermischen Abbaus wurden mittels TGA-Untersuchungen aufgeklärt.^[151,152] Die biologische Abbaubarkeit des PES ist schneller als die des PBS, was auf geringere Kristallinität zurückzuführen ist.^[16] Allerdings hängt die biologische Abbaubarkeit des PES stark von Umweltfaktoren ab.^[153] In der Literatur sind einige Bakterien und Pilze bekannt, die den biologischen Abbau des PES ermöglichen^[154–156] PES wurde mit PBS zu Copolyestern umgesetzt oder verblendet, um die biologische Abbaubarkeit des PBS zu erhöhen und gleichzeitig die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften des Polybutylensuccinats zu erhalten oder zu verbessern.^[141,157–160]

PES wurde von Showa Denko unter dem Markennamen Bionolle industriell vertrieben.^[114] Kommerzielle Anwendungen von PES sind allerdings nicht bekannt.

2.4 POLYMER-BLENDS

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit des Verblendens genutzt, um die Eigenschaften des Polybutylensuccinats anzupassen. Im Folgenden sind die Grundlagen zu Polymerblends wiedergegeben, gefolgt von einer Übersicht über die bisherigen Arbeiten zu Blends auf Basis von PBS.

2.4.1 ALLGEMEINES ZU POLYMERBLENDS

Um Polymere zu erhalten, die auf die jeweiligen Anwendungen exakt zugeschnitten sind, können verschiedene Ansätze verfolgt werden. Die Synthese von neuartigen Polymeren oder Copolymeren ist eine Möglichkeit, die aber zeitaufwendig, forschungsintensiv und dementsprechend teuer ist. Das Mischen von bereits vorhandenen Polymeren stellt eine einfache und kostengünstige Methode dar. Die erhaltenen Mischungen, sog. Blends, besitzen Eigenschaften, die sich aus denen der gemischten Polymere ergeben und sich idealerweise positiv ergänzen.^[161]

Ein Hauptmerkmal von Polymerblends ist die Mischbarkeit. Blends können nicht mischbar, teilweise mischbar oder vollständig mischbar sein. Bei einem vollständig mischbaren Blend erfolgt die Durchmischung auf molekularer Ebene, was zu einem homogenen, einphasigen Gemisch führt. Vollständig mischbare Blends verhalten sich wie ein einzelnes Polymer. Bei einer teilweisen Mischbarkeit mischen sich nur bestimmte Mengen der Polymere miteinander, während gleichzeitig reine Polymerphasen vorliegen. Nicht mischbare Blends werden durch zwei Phasen, die ausschließlich die einzelnen Polymere enthalten, gekennzeichnet. Die Untersuchung der Mischbarkeit ist wichtig, da diese zu einem großen Teil die physikalischen Eigenschaften der Blends bestimmt.^[162] Die Mischbarkeit von zwei Polymeren hängt von der Thermodynamik ab und wird durch die freie Gibbs Energie des Mischens ΔG_m gemäß:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (6)$$

beschrieben, mit ΔH_m als Enthalpieänderung, ΔS_m als Entropieänderung und T als Temperatur. Für mischbare Blends muss ΔG_m kleiner null sein. Die Entropie ist immer positiv und begünstigt die Mischbarkeit insbesondere bei niedermolekularen Polymeren. Eine Möglichkeit, damit ΔG_m kleiner null wird, ist eine negative Mischungsenthalpie. Diese wird negativ, wenn der Mischungsprozess auf Grund starker Wechselwirkungen der Polymere exotherm verläuft.^[163] Ein negativer Wert für ΔG_m ist aber keine Garantie für eine vollständige Mischbarkeit. Für eine stabile Mischung muss zusätzlich die notwendige Bedingung gemäß:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x^2} > 0 \quad (7)$$

erfüllt sein. Ist die zweite Ableitung der freien Mischungsenergie für eine bestimmte Blend-Zusammensetzung x bei einer festen Temperatur und einem konstanten Druck kleiner null, sind die Phasen nicht stabil und es kommt zur Phasentrennung.^[162]

Die erste Theorie zur Thermodynamik von Polymermischungen wurde von Flory und Huggins aufgestellt. Die Mischbarkeit von Blends kann gemäß der Flory-Huggins Gleichung berechnet werden^[164]:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left(\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \cdot \chi_{12} \right) \quad (8)$$

mit ϕ als Volumenanteil, N als Anzahl der Kettensegmente und χ als den Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter. Die beiden ersten Ausdrücke auf der rechten Seite der Gleichung 8 hängen von der Entropie des Mischens ab, während der letzte Term von der Enthalpie des Mischens abhängig ist.^[164] Die Flory-Huggins Theorie wird auf Grund ihrer Einfachheit nach wie vor genutzt. Es wurden aber bereits genauere und komplexere Modelle entwickelt.^[165]

Die Mischbarkeit von Polymerblends kann auf unterschiedliche Arten bestimmt werden. Anerkannte Praxis ist es, den Glasübergangspunkt (T_g) als Parameter für die Mischbarkeit heranzuziehen. Vollständig mischbare Blends zeigen einen T_g , teilweise mischbare Blends haben zwei von der Zusammensetzung abhängige Glasübergangspunkte, während vollständig nicht mischbare Blends die beiden Glasübergangspunkte der einzelnen Polymere aufweisen.^[164]

Polymer-Blends können mit diversen Verfahren hergestellt werden. Das mechanische Mischen der Polymere wird im industriellen Maßstab überwiegend angewendet. Die kontinuierliche Herstellung von Blends wird mit Extrudern ermöglicht. Für Batch Anwendungen kommen Mixer zu Anwendung. Gerade im Labormaßstab werden Blends auch durch das Lösen der Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel und dem anschließenden Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt.^[166]

2.4.2 BLENDS DER POLYESTER DER BERNSTEINSÄURE

In dieser Arbeit wurde PBS mit PES, P1,3PS, P1,2PS und P2,3BS verblendet. Der Fokus der folgenden Literaturbetrachtung soll auf Blends des PBS liegen. Es ist eine Vielzahl von Arbeiten zu PBS-Blends zu finden. Blends aus PBS und der biobasierten und bioabbaubaren Polymilchsäure (PLA) wurden umfangreich untersucht. PBS wurde zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, Flexibilität und Verarbeitbarkeit der Polymilchsäure als Blend-Komponente verwendet. PBS und PLA sind nicht mischbar, was den Einsatz von Verträglichkeitsvermittlern nötig macht.^[167–169] Um die mechanischen Eigenschaften und besonders die Flexibilität des reinen Polybutylensuccinats zu verbessern, wurde es mit Stärke verblendet.^[149,170] PBS wurde auch mit dem biologisch abbaubaren Polycaprolacton (PCL) gemischt, um die Wärmestabilität und die Verarbeitbarkeit des PCL zu erhöhen. Anwendungen für PBS/PCL Blends werden im medizinischen Bereich gesehen.^[171–173] Generell wurden umfangreiche Anstrengungen unternommen, um PBS Blends für medizinische Zwecke herzustellen, z.B. Blends aus PBS und Poly-L-Lysin oder Chitosan.^[106,174,175]

Blends aus PES und PBS wurden von Lu *et al.* untersucht und mit den entsprechenden Copolyestern verglichen. Als Basis für die Blends diente PES, das im Verhältnis von maximal 90/10 mit PBS verblendet wurde. Es wurde ein T_g für die Blends ermittelt, was auf eine vollständige Mischbarkeit hindeutet. Die thermischen Stabilitäten der Blends unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Copolyestern. Die Blends haben aber ein höheres Maß an Kristallinität und einen höheren Schmelzpunkt im Vergleich zu den Copolyestern.^[157] Kataoka *et al.* konnte im Gegensatz zu Lu *et al.* keine Mischbarkeit für PBS/PES Blends feststellen. Erst durch Tempern bei 150 °C ist es gelungen, die beiden Polymere vollständig zu vermischen. Es wird vermutet, dass durch Transesterifizierung während des Temperns Copolymere entstehen, die als Phasenvermittler funktionieren.^[176] Eine weitere Methode zur Erhöhung der Mischbarkeit wurde von Ikehara *et al.* vorgeschlagen. Die Zugabe von Polyoxyethylen zu PBS/PES Blends führt zu einem vollständig mischbaren ternären Blend. He *et al.* gibt für die von ihm untersuchten PBS/PES Blends eine teilweise Mischbarkeit an. Es wurden zwei von der Zusammensetzung abhängige Glasübergangspunkte für die Blends nachgewiesen. Das Kristallisationsverhalten der kristallin/kristallinen Blends wurde ausführlich untersucht. Auch Bikiaris *et al.* gibt für PBS/PES Blends eine teilweise Mischbarkeit an, welche über die Analyse der Glasübergangspunkte der Blends nachgewiesen wurde. Das thermische Verhalten und die Kristallisation der Blends wurden untersucht.^[177]

Blends aus PBS und P1,2PS wurden bislang noch nicht betrachtet. Zheng *et al.* hat Copolyester aus PBS und P1,2PS mittels Kettenverlängerung hergestellt und die Löslichkeit der PBS- und P1,2PS-Segmente untersucht. Die Analyse der Glasübergangspunkte der Copolyester führte zu dem Schluss, dass die P1,2PS-Segmente innerhalb der amorphen Regionen mit den PBS-Segmenten mischbar sind.^[124]

Blends aus PBS und P1,3PS und Blends aus PBS und P2,3BS sind in der Literatur nicht beschrieben und werden in dieser Arbeit erstmalig betrachtet.

2.5 WEICHMACHER

Eine hier untersuchte Methode, um die mechanischen Eigenschaften des Polybutylensuccinats zu verbessern, ist das Verblenden (vgl. 2.4). Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Weichmachern, um die Härte und die Sprödigkeit des Polybutylensuccinats zu reduzieren. Im Folgenden soll ein allgemeiner Überblick über Weichmacher gegeben werden und das in dieser Arbeit mit PBS verwendete Polyethylenglycol 600 (PEG600) und das epoxidierte Sojabohnenöl (ESBO) beschrieben werden.

2.5.1 ALLGEMEINES ZU WEICHMACHERN

Weichmacher sind typischerweise niedermolekulare, nicht flüchtige Verbindungen, die weitreichende Anwendungen in der Polymerindustrie haben.^[178] Weichmacher können einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymere haben. Sie dienen dazu, die Härte, Dichte und Viskosität der Polymere zu verringern und haben auch Auswirkungen auf die Kristallinität, das optische Aussehen oder die biologische Abbaubarkeit.^[179] Die niedermolekularen Weichmachermoleküle besetzen freie intermolekulare Räume zwischen den Polymerketten und reduzieren die Wechselwirkungskräfte, sodass die Kraft herabgesetzt wird, die zur Bewegung der Ketten nötig ist. Eine höhere Mobilität der Polymerketten ist die Folge.^[180] Der T_g ist eng mit der Beweglichkeit der Polymerketten verbunden. Ein Hauptziel bei dem Einsatz von Weichmachern ist es, den T_g abzusenken. Das Maß, um das der T_g absinkt, wird häufig zur Beurteilung der Effektivität eines Weichmachers herangezogen.^[179] Weichmacher lassen sich in primäre und sekundäre Weichmacher einteilen. Primäre Weichmacher werden allein oder als überwiegender Teil in Weichmachermischungen verwendet. Sekundäre Weichmacher werden zu einem primären Weichmacher hinzugegeben und dienen der Feinanpassung.^[181] Außerdem lassen sich Weichmacher in interne und externe Weichmacher einteilen. Externe Weichmacher sind nicht kovalent an die Polymergruppen gebunden, was sie anfällig für Verdampfung, Migration oder Extraktion macht. Interne Weichmacher dagegen sind an die Polymere kovalent gebunden und sind ein Teil der Polymerstruktur. Sie verbleiben dauerhaft im Polymer.^[180]

Mehr als 1.200 verschiedene Weichmacher werden kommerziell produziert.^[182] 100 hiervon sind von größerer Bedeutung für industrielle Anwendungen. Die meisten der bedeutsamen Weichmacher basieren auf Carbonsäureestern. Ester der Phthalsäure stellen die größte Gruppe der Weichmacher. Bekannte Vertreter sind Bis(2-ethylhexyl)phthalat, Di-*n*-octylphthalat oder Dibutylphthalat. Andere wichtige Stoffgruppen für Weichmacher sind Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, Citrate, Benzoate, epoxidierte Pflanzenöle, Phosphate, Ethylenglycol, Ethylenglycolester und Ethylenglycolpolyester.^[178,179] Weichmacher werden häufig für PVC, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat, Nylon und Polyamide verwendet, wobei ein Großteil der weltweit produzierten Weichmacher für PVC genutzt wird.^[183]

Biobasierte Weichmacher spielen zurzeit industriell noch keine große Rolle. Die petrochemischen, auf Phthalsäure basierenden Produkte machen den Großteil des Marktes aus. Das wachsende Interesse an biobasierten Polymeren sorgt aber dafür, dass intensiv nach

biobasierten Alternativen für Weichmacher gesucht wird. Gründe sind zum einen, dass die Bio-Bilanz der Polymere nicht durch die Weichmacher negativ beeinflusst werden soll, zum anderen sind viele der etablierten petrochemischen Weichmacher nicht für biobasierte Polymere geeignet. Mögliche Gesundheitsgefahren, die von den auf Phthalsäure basierenden Weichmachern ausgehen, sorgen ebenfalls dafür, dass nach unbedenklichen und idealerweise biobasierten Alternativen gesucht wird. Wichtige Vertreter der biobasierten Weichmacher sind epoxidierte Pflanzenöle, wie das epoxidierte Sojabohnenöl, Fettsäureester, Citronensäureester oder Glycerin.^[184]

2.5.2 EPOXIDIERTES SOJABOHNENÖL (ESBO), POLYETHYLENGLYCOL 600 (PEG600)

ESBO wurde in dieser Arbeit als Weichmacher für PBS verwendet. ESBO ist eine Mischung aus Glycerinestern der epoxidierten Linolsäure, Linolensäure und Ölsäure. Es wird kommerziell durch die Peroxycarbonsäure-Methode hergestellt.^[185] Hauptsächlich wird es als Weichmacher und Stabilisator für PVC verwendet.^[186,187] Da ESBO größtenteils biobasiert herstellbar und bioabbaubar ist, wurde es bereits für biobasierte Polymere wie PLA und Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) als Weichmacher getestet. Es war in beiden Fällen in der Lage, den T_g herabzusetzen.^[188,189] Als Weichmacher für PBS wurde ESBO von Zhao *et al.* getestet. ESBO senkt den T_g , die Kristallinität und den Schmelzpunkt von PBS ab. Die Bruchdehnung steigt bis 5 Gew.-% ESBO an und fällt dann wieder ab. Allerdings wurde auch eine sehr begrenzte Mischbarkeit von PBS mit ESBO festgestellt. Bei höheren Anteilen von ESBO bildeten sich zwei Phasen aus.^[190]

Polyethylenglycol 600 (PEG600) wurde im Rahmen dieser Arbeit als Weichmacher für PBS verwendet. Polyethylenglycol hat vielfältige Anwendungen. Es wird z.B. in Reinigungsmitteln genutzt und aufgrund seiner geringen Toxizität für medizinische und kosmetische Zwecke verwendet.^[191] Polyethylenglycol fällt als Nebenprodukt bei der Herstellung von Ethylenoxid oder Ethylenglykol an. Gezielt hergestellt wird es durch die Polymerisation von Ethylenoxid mit Wasser, Ethylenglycol oder Oligomeren des Ethylenglycols. Die Polymerisation kann basen- oder säurekatalytisch ablaufen und entsprechend dem Katalysator einem kationischen oder anionischen Mechanismus folgen. PEG kann biobasiert hergestellt werden und ist biologisch abbaubar.^[191–194] Als Weichmacher wird es besonders für bioabbaubare Polymere, wie PLA, genutzt.^[184,195] Es sind keine Arbeiten bekannt, in denen reines PBS mit PEG als Weichmacher verblendet wurde. Von Pivas-Art *et al.* wurde ein PLA/PBS-Blend mit PEG als Weichmacher untersucht. Es hat sich gezeigt, dass PEG als effektiver Weichmacher wirkt, sich aber der Großteil des Polyethylenglycols in der PLA-Phase löst, was eine Übertragung auf reines PBS erschwert.

2.6 THERMISCHE STABILITÄT

Die thermische Stabilität ist für Anwendungen im Bereich der Schmelzklebstoffe von entscheidender Bedeutung, da die Produkte zur Verarbeitung in der Regel über längere Zeiträume als Schmelzen in Vorratstank verbleiben. In dieser Arbeit wurde für PBS die thermische Langzeitstabilität betrachtet. PBS wurde gewählt, da es die ausgewogensten Stoffeigenschaften hat. Im Folgenden wird nach einem allgemeinen Teil zur Stabilität von Polyestern die entsprechende Literatur zu PBS wiedergegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Stabilisatoren werden beschrieben und die jeweiligen Mechanismen der Stabilisierung erläutert.

2.6.1 ALLGEMEINES ZUR STABILITÄT VON POLYESTERN

Thermische Belastung führt bei allen Arten von Polymeren zu mehr oder weniger stark ausgeprägten Abbauprozessen. Polyester werden hauptsächlich durch thermische, thermooxidative und hydrolytische Prozesse abgebaut. Die Prozesse sind beispielhaft in Abbildung 7 dargestellt.

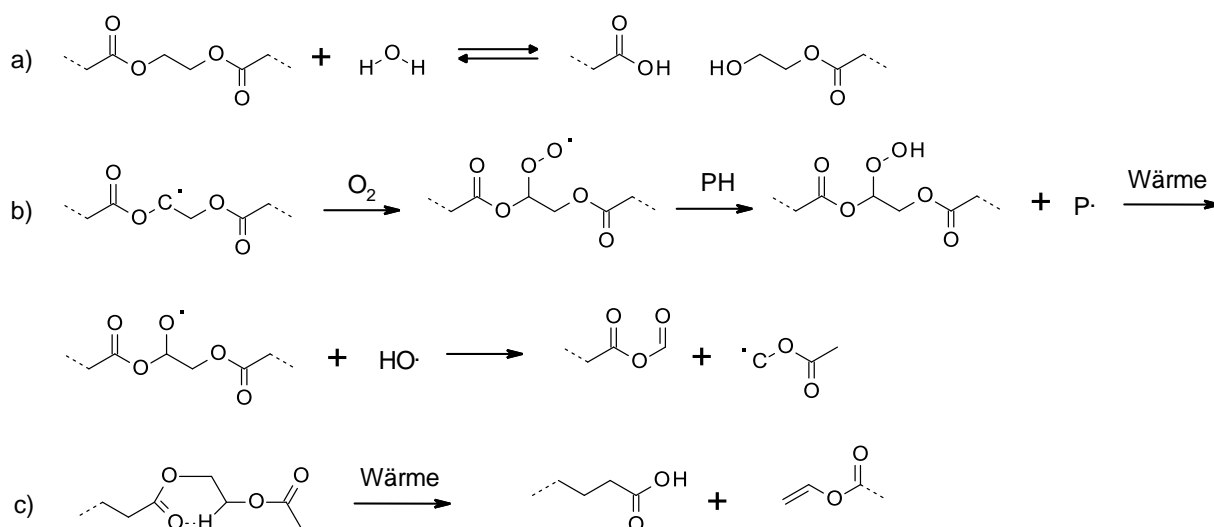


Abbildung 7: Abbaumechanismen von Polyestern: a) hydrolytischer Abbau, b) thermooxidativer Abbau, P für Polymer, c) thermischer Abbau.

Hydrolyse wird durch Wasser hervorgerufen und führt zu einer Spaltung der Esterbindung. Während der Synthese von Polyestern wird Wasser durch Destillation entfernt, um das Gleichgewicht auf die Seite der Polymere zu verschieben. Kommen die Polymere später mit Wasser in Kontakt, wird das Gleichgewicht erneut auf die Seite der Edukte verschoben, was zu einem Abbau des Polymerisationsgrads führt. Der Mechanismus des oxidativen Abbaus wurde erstmals von Bolland *et al.* angegeben.^[196,197] Primäre Radikale entstehen durch thermische Belastung und leiten den Mechanismus ein. Vorhandener Sauerstoff reagiert mit dem gebildeten Kohlenstoffradikal und erzeugt ein Peroxyradikal innerhalb der Polymerkette. Es wird angenommen, dass die Peroxyradikale als Intermediate eine Kettenreaktion durch

eine Wasserstoffatomabstraktion von einer weiteren Polymerkette (PH) starten, die zum radikalischen Abbau der Polyester führt.^[198,199] Der rein thermische Abbau kann über die Bildung einer zyklischen Übergangsstruktur erfolgen, wie sie unter c in Abbildung 7 dargestellt ist. Der β -Wasserstoff wird zum Sauerstoff übertragen und es entsteht eine Carboxyl- und Vinylendgruppe unter Spaltung des Polymers.^[200]

Die Stabilisierung von Polymeren erfolgt in der Regel durch Additive. Als Stabilisatoren gegen Hydrolyse werden üblicherweise Carbodiimide verwendet. Diese binden Wasser, indem sie mit diesem zu Harnstoffderivaten reagieren.^[201–203] Zur Vermeidung von oxidativen Abbauprozessen werden Antioxidantien verwendet. Diese sind in der Lage die Hydroperoxide zu zersetzen oder die radikalischen Kettenreaktionen zu beenden.

Diesen beiden Mechanismen folgend werden Antioxidantien in zwei Gruppen eingeteilt. Primäre Stabilisatoren terminieren Kettenreaktionen, während sekundäre Stabilisatoren mit Hydroperoxiden reagieren. Primäre Antioxidantien sind meist gehinderte Phenole oder sekundäre, aromatische Amine. Sekundäre Antioxidantien sind häufig Phosphite oder Phosphonite. Primäre und sekundäre Stabilisatoren werden meist gemeinsam eingesetzt, um von synergetischen Effekten zu profitieren.^[204]

2.6.2 THERMISCHE STABILITÄT VON PBS

Die thermische Stabilität und Zersetzung des Polybutylensuccinats war bereits Gegenstand einiger Arbeiten. Chrissafis *et al.* untersuchte den thermischen Abbau des Polybutylensuccinats mittels TGA und differentieller TGA. Es wurde entdeckt, dass der Massenverlust über einen zweistufigen Prozess stattfindet. Beide Stufen wurden unterschiedlichen Abbaumechanismen zugeordnet.^[151]

Lu *et al.* betrachtete den thermischen Abbau von PBS mittels TGA-FTIR unter Stickstoff. Aufgrund der Ergebnisse wurde ein zyklischer intramolekularer Abbaumechanismus, der Anhydride erzeugt, vorgeschlagen. Mit der ermittelten Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung wurde eine Ausfalltemperatur, die sich auf einen Massenverlust von 5 % innerhalb eines Zeitraums von 60.000 h bezieht, von 160,7 °C für das PBS errechnet.^[139]

Kim *et al.* untersuchte die thermische Stabilität von PBS über Zeiträume von bis zu 40 min. bei Temperaturen von 170 bis 230 °C. Die Tests wurden in einem Umluftofen durchgeführt. Bei 170 °C wurde keine signifikante Änderung der Viskosität festgestellt. Temperaturen oberhalb von 170 °C haben zu einem thermischen Abbau geführt, der durch eine abnehmende Viskosität und Molmasse nachgewiesen wurde. Zur Stabilisierung wurden Additive verwendet. Als primäres Antioxidans kam Pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (Markenname: Irganox 1010) und als sekundäres Antioxidans Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (Markenname: Irgafos 168) zur Anwendung. Die Stabilisatoren waren nicht in der Lage, den Abbau vollständig zu verhindern. Auf Grundlage der Ergebnisse wurde vorgeschlagen, dass die Verarbeitungstemperatur für PBS 170 °C nicht überschreiten sollte.^[199]

Mit Bezug auf die Arbeit von Kim *et al.* hat Rizzarelli *et al.* den Mechanismus des thermischen Abbaus von PBS bei 170 °C über einen Zeitraum von 6 h untersucht. Es wurde eine schneller oxidativer Abbau nach 30 min. beobachtet. Der Mechanismus des Abbaus wurde umfassend beschrieben.^[205]

Georgousopoulou *et al.* untersuchte die thermisch-mechanische Stabilität von PBS in Hinblick auf das Recycling. Die Wiederverwertung wurde durch mehrmaliges Extrudieren mit unterschiedlichen Temperaturprofilen simuliert. Es konnte ermittelt werden, dass durch Verzweigung und Rekombination die Viskosität des Polybutylensuccinats durch das Extrudieren ansteigt. Durch Stabilisatoren (Irganox 1010, Irgafos 168) wurde eine effektive Stabilisierung erreicht.^[206]

Auch wenn der Mechanismus des thermischen Abbaus von PBS bereits gut bekannt ist, beschäftigen sich nur wenige Arbeiten mit der Stabilisierung von PBS. Gerade für eine Anwendung in Schmelzklebstoffen ist eine effektive Stabilisierung der Schmelze über lange Zeiträume entscheidend. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig Lösungsansätze für eine Langzeitstabilisierung von PBS gegen thermischen Abbau erarbeitet.

2.6.3 VERWENDETE STABILISATOREN

Zur Langzeitstabilisierung des PBS gegen thermischen Abbau wurden im Rahmen dieser Arbeit gängige Stabilisatoren verwendet, wie sie häufig auch im industriellen Prozessen für Polymere eingesetzt werden. Es wurde das *Bis*(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (BDICDI), Bioadimide 500 XT (BioA) und *Bis*(2,4-di-*tert*-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (BTBP) genutzt. Darüber hinaus wurde epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO) als biobasierter Stabilisator für PBS getestet.

Als monomeres Carbodiimid wurde BDICDI genutzt. Es ist kommerziell erhältlich und wird unter dem Markennamen Stabaxol I von Lanxess (Köln, Deutschland) vertrieben.^[203] Die chemische Struktur ist in Abbildung 8 dargestellt.

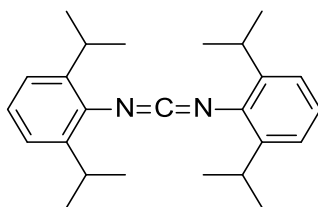


Abbildung 8: *Bis*(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (BDICDI).

BDICDI ist zugelassen für Materialien, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, was gerade für den Verpackungsbereich wichtig sein kann.^[207] Monomere, wie auch polymere Carbodiimide, werden häufig als Stabilisatoren gegen Hydrolyse verwendet. Feuchtigkeit reagiert mit den Carbodiimiden zu Harnstoffderivaten und wird so gebunden. Carbodiimide reagieren außerdem mit bereits vorhandenen oder während des Abbaus entstehenden Carboxyl-Endgruppen, die den thermischen Abbau zusätzlich katalysieren.^[207,208]

Als polymeres Carbodiimid wurde das kommerzielle Produkt BioA verwendet, das von der RheinChemie (Köln, Deutschland) vertrieben wird. Durch den multifunktionalen Charakter des Additivs erfolgt die Stabilisierung nicht nur durch das Abfangen von Wasser und der Reaktion mit Carboxyl-Endgruppen, sondern auch durch Quervernetzung und Kettenverlängerung. Polycarbodiimide werden als Reagenzien für die Quervernetzung von Polyestern verwendet und haben sich als umweltfreundliche Alternative gegen die zuvor genutzten Polyaziridine durchgesetzt.^[209]

BTBP wurde als phosphorhaltiger Stabilisator genutzt. Es wird unter anderem kommerziell als Everfos-626 von Everspring Chemical (Taichung, Taiwan) vertrieben. Die chemische Struktur ist in Abbildung 9 dargestellt.

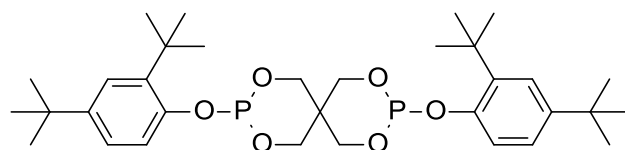


Abbildung 9: Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (BTBP).

Phosphorhaltige Stabilisatoren werden gegen den thermischen Abbau eingesetzt. Die Mechanismen sind gut bekannt und lassen sich in drei Klassen unterteilen.^[210,211] Bei Oxidation der Phosphor-Funktionalität durch Hydroperoxide werden diese zu den entsprechenden Alkoholen umgesetzt, wodurch ein oxidativer Abbau der Polymerketten verhindert wird.

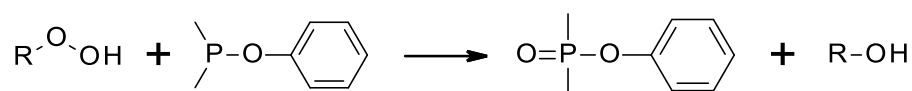


Abbildung 10: Reduktion von Hydroperoxiden durch phosphorhaltige Stabilisatoren.^[210]

Arylphosphite fangen Peroxylradikale ab, was zu stabilen Aryloxyradikalen führt. Diese terminieren die oxidative Kettenreaktionen.

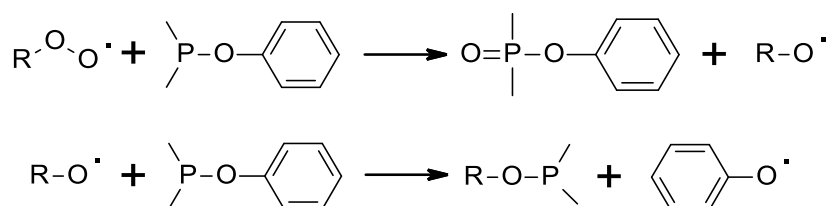


Abbildung 11: Reaktion von Arylphosphiten mit Peroxylradikalen.^[210]

Durch die Hydrolyse von Arylphosphiten entstehen Wasserstoffphosphite und gehinderte Phenole. Die Produkte der Hydrolyse dienen als primäre und sekundäre Antioxidantien.^[210,211]

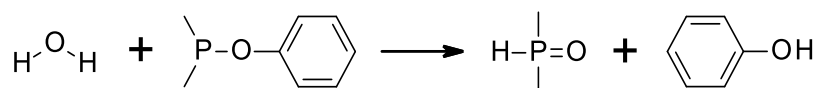


Abbildung 12: Hydrolyse von Arylphosphiten zur Bildung von primären und sekundären Antioxidantien.^[210]

Phosphite werden normalerweise zusammen mit Phenolen verwendet, um von synergetischen Effekten zu profitieren. Im Falle des BTBP ist dies nicht nötig, da durch Hydrolyse Phenole frei werden.^[212]

Phosphorhaltige Stabilisatoren sind in der Lage, den Titankatalysator, der für die Polyestersynthese verwendet wird, zu deaktivieren. Der Katalysator verbleibt im Polyester und kann Abbaureaktionen katalysieren. Durch die Deaktivierung wird die Stabilität der Polyester verbessert und eine nachträgliche Gelbfärbung unterdrückt.^[213–217] Außerdem sind die Stabilisatoren in der Lage, Kettenverlängerungen zu erzeugen, wie es z.B. für Triphenylphosphit dokumentiert ist.^[218,219]

Das verwendete ESBO ist kein klassischer Stabilisator für Polyester und wird üblicherweise für PVC als Weichmacher und Stabilisator verwendet. Der Mechanismus der Stabilisierung erfolgt durch die Reaktion der Epoxidgruppen des ESBOs mit Salzsäure, die durch Abbaumechanismen im PVC entsteht.^[187]

2.7 SCHMELZKLEBSTOFFE

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, eine Anwendung der hergestellten Polyester als oder in Schmelzklebstoffen für Papier- und Kartonverklebungen zu untersuchen. Im Folgenden wird der theoretische Hintergrund zu Schmelzklebstoffen erläutert und anschließend auf biobasierte Schmelzklebstoffe eingegangen.

2.7.1 ALLGEMEINES ZU SCHMELZKLEBSTOFFEN

Schmelzklebstoffe oder Hotmelts sind physikalisch abbindende Klebstoffe. Sie sind bei Raumtemperatur fest und einphasig und müssen zur Verarbeitung aufgeschmolzen werden. Schmelzklebstoffe werden für Verpackungen, Buchbindungen oder in der Holz- und Möbelindustrie verwendet.

Schmelzklebstoffe sind frei von Lösungsmitteln, was sie zu einer umweltfreundlichen Alternative zu lösungsmittelhaltigen Klebstoffen macht.^[220] Darüber hinaus besitzen Schmelzklebstoffe im Vergleich zu lösungsmittelhaltigen Klebstoffen häufig bessere physikalische und mechanische Eigenschaften. Die einfache Ausbildung der Verklebung durch Abkühlen, die gute Kompatibilität mit vielen Substraten und die gute Handhabbarkeit machen sie zu wichtigen industriellen Klebstoffen.^[221]

Eine Verklebung wird durch Kohäsion und Adhäsion charakterisiert. Die Kohäsion hängt von dem molekularen Zusammenhalt des Klebstoffes ab und bestimmt, wie leicht oder schwer der Klebstoff bricht. Die Adhäsion dagegen ergibt sich aus dem Wechselspiel des Klebstoffes mit dem Substrat. Die Stärke der Wechselwirkungskräfte entscheidet, wie leicht oder schwer sich der Klebstoff vom Substrat lösen lässt. Eine gute Verklebung im Verpackungsbereich

zeichnet sich dadurch aus, dass die Kohäsion und die Adhäsion stärker sind als das Substrat. Beim Versuch die Verklebung zu lösen, soll das Substrat zerstört werden.

Damit eine stabile Verklebung überhaupt zustande kommt, muss der geschmolzene Kleber in das Substrat eindringen und in der Lage sein, den gesamten Spalt zwischen den zu verklebenden Substraten auszufüllen. Moderne Verpackungen mit Beschichtungen oder sehr glatten Oberflächen stellen eine besondere Herausforderung für die Verwendung von Schmelzklebstoff dar, da hier meist keine ausreichende Adhäsion aufgebaut werden kann.^[222]

Wichtige Begrifflichkeiten im Zusammenhang mit der Verarbeitung von Schmelzklebstoffen sind offene Zeit, Abbindezeit (setting time) und Hitzeklebrigkeit (hot tack). Die offene Zeit beschreibt den Zeitraum, in dem eine Benetzung der Füge Teile zustande kommt. Es ist die maximal zur Verfügung stehende Zeit, um die Füge Teile zu verkleben. Die Abbindezeit dagegen gibt die Zeit an, die nötig ist, bis die vollständige Kohäsion und Adhäsion aufgebaut ist. Nach der Abbindezeit ist die Verklebung hergestellt.^[221,222] Die Hitzeklebrigkeit beschreibt die Klebkraft bei erhöhten Temperaturen, bei denen der Klebstoff noch in geschmolzener Form vorliegt.^[223]

Alle drei Parameter haben entscheidende Auswirkungen auf die Handhabung und die Verarbeitungsgeschwindigkeit. In der Verpackungsindustrie werden Schmelzklebstoffe für schnelle Prozesse verwendet. Dementsprechend sind kurze Abbindezeiten und eine gute Hitzeklebrigkeit gefordert.^[223]

2.7.2 AUFBAU VON SCHMELZKLEBSTOFFEN

Schmelzklebstoffe sind überwiegend Mischungen, die zu ca. 33 % aus einem Basis-Polymer oder Copolymer, 33 % klebrigmachenden Harz, 33 % Wachsen und ca. 1 % Stabilisatoren bestehen.^[221] Je nach Formulierung und Anwendungsbereich können die Mengenverhältnisse sich verschieben.^[224,225] Zusätzlich zu den aufgezählten Komponenten kommen teilweise Weichmacher und weitere Additive, z.B. zur Anpassung der Fließeigenschaften, zur Anwendung.

Das Basispolymer bestimmt wesentlich die Eigenschaften des Klebstoffes. Typischerweise werden Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Polyolefine, Polyamide, Polyurethane oder Polyester verwendet.^[226,227] Das Basispolymer bildet das Rückgrat des Klebstoffs und ist maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften und die Kohäsion des Klebstoffs verantwortlich. Gleichzeitig muss es auf das Substrat abgestimmt sein, um gute Klebeigenschaften zu erhalten. Für polare, hochenergetische Oberflächen eignen sich vergleichsweise polare Basispolymere, um einen guten Übertrag zu erreichen. Niederenergetische, unpolare Substrate, wie PP oder PE, können am besten mit Schmelzklebstoffen auf Basis von Polyolefinen verklebt werden.

Klebrigmachende Harze (Tackifier) sind niedermolekulare Polymere und erhöhen die Klebrigkeit durch die Anpassung der Viskosität, der Benetzungseigenschaften und der Wärmestabilität. Basispolymere alleine verfügen in der Regel über eine geringe Adhäsion und

werden erst durch die Verwendung von Tackifiern zu Klebstoffen. Es sind sowohl petrochemisch basierte Tackifier als auch biobasierte Varianten verfügbar. Terpen-, Polyterpenharze und Kolophoniumharze sind häufig verwendete biobasierte Harze.^[227,228] Kohlenwasserstoffharze auf C5 oder C9 Basis machen einen wesentlichen Teil der industriell verwendeten Tackifier aus. Die Kompatibilität der Harze mit dem Basispolymer und dem Wachs wird gezielt dazu genutzt, um die offene Zeit und die setting time einzustellen. Ein gut kompatibler Tackifier ergibt eine lange offene Zeit und eine lange setting time, während ein schlecht kompatibler Tackifier die Parameter verkürzt.

Wachse werden genutzt, um die Viskosität zu senken und um die Kristallisation beim Abkühlen zu beschleunigen, wodurch die offene Zeit und der Erweichungspunkt eingestellt werden kann. Üblicherweise eingesetzte Wachse sind Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse oder Fischer-Tropsch-Wachse.^[225,227]

Das Zusammenspiel aus Basispolymer, Tackifier und Wachs macht eine Klebstoffformulierung aus und bestimmt die Leistung des Klebstoffes.

Stabilisatoren werden als Additive zugesetzt, um Abbaureaktionen, insbesondere während der Verarbeitung, zu vermeiden.^[227]

Weichmacher erhöhen die Flexibilität des festen Klebstoffes. Darüber hinaus senken sie die Viskosität und den T_g (vgl. 2.5.1).

2.7.3 BIOBASIERTE SCHMELZKLEBSTOFFE

Schmelzklebstoffe stellen durch das Fehlen von organischen Lösungsmitteln bereits eine umweltfreundliche Alternative zu lösungsmittelhaltigen Klebsystemen dar. Auf diesen Vorteil aufbauend ist es sinnvoll, die petrochemischen Substanzen in Schmelzklebstoffen durch biobasierte und idealerweise zusätzlich bioabbaubare Substanzen zu ersetzen. Bioabbaubare Schmelzklebstoffe sind für die Verpackungsindustrie von besonderem Interesse. Kartons aus Pappe sind bereits biologisch abbaubar und könnten gut mit biologisch abbaubaren Schmelzklebstoffen kombiniert werden.^[229]

Es wurden einige Arbeiten und eine Vielzahl von Patenten zu biobasierten und/oder bioabbaubaren Schmelzklebstoffen veröffentlicht. Viljanmaa *et al.* hat sich mit der Entwicklung von Schmelzklebstoffen für Verpackungen auf Basis von Poly-L-Milchsäure und Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) im Verhältnis von 81:19 beschäftigt. Die Klebstoffproben zeigen gute Klebeigenschaften, aber eine zu geringe Stabilität während der Verarbeitung. Die Stabilität konnte durch Endcapping erhöht werden.^[230,231]

Choi *et al.* hat sich mit der Entwicklung von bioabbaubaren Schmelzklebstoffen auf Basis von PCL und Sojaproteinisolat beschäftigt. Als Weichmacher wurde Kokosnussöl verwendet. Der Klebstoff wurde mit dem Ziel der Anwendung in Lebensmittelverpackungen entwickelt.^[232]

Der größte Teil der Literatur zu biobasierten und bioabbaubaren Schmelzklebstoffen lässt sich in der Patentliteratur finden. Ein Grund dafür ist, dass ein Schmelzklebstoff ein Endprodukt darstellt, das von großem kommerziellem Interesse ist. Auch in der Patentliteratur steht die biologische Abbaubarkeit im Vordergrund und wird der Rohstoffbasis nachgeordnet. So wird in DE4234305A1 ein kompostierbarer Schmelzklebstoff basierend auf Copoly(ester-amiden) vorgestellt. Potenziell biobasierte Ausgangsstoffe werden mitaufgeführt. Es wird aber nicht der Anspruch erhoben, einen biobasierten Klebstoff herstellen zu wollen.^[233]

US20170037218A beschreibt einen PLA-Schmelzklebstoff mit einem biobasierten Anteil von bis zu 95 % und einer teilweisen biologischen Abbaubarkeit, der keinen Tackifier enthält.^[234] Auch US00525264A beschreibt die Herstellung eines Schmelzklebstoffes auf PLA-Basis mit dem Ziel eines möglichst hohen biobasierten Anteils im Endprodukt.^[235] DE69422053 befasst sich mit einem biobasierten und biologisch abbaubaren PLA-Schmelzklebstoff.^[236] In EP1236753A1 wird ein biologisch abbaubarer Schmelzklebstoff auf Basis von PLA und einem Polycaprolacton beschrieben.^[237]

Stärke wurde ebenfalls zur Herstellung von Schmelzklebstoffen genutzt. Stärke kann einfach aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden.^[238]

Polyhydroxyalkanoate (PHA) sind natürlich vorkommende Polyester, die ausgehend von erneuerbaren Rohstoffen hergestellt werden und biologisch abbaubar sind. In US5169889A wird ein auf Polyhydroxybutyrat (PHB) und Polyhydroxyvalerat basierender Schmelzklebstoff vorgestellt.^[239]

Schmelzklebstoffe, die Polyester enthalten, werden in US9481816B2 beschrieben. Die beschriebenen Formulierungen setzten sich aus einem aliphatischen Polyester, einem dienebasierten Polymer, einem amorphen olefinischen Polymer und einem klebrigmachenden Harz zusammen und sollen umweltfreundliche Klebstoffe ergeben.^[240] Das Patent ist besonders interessant, da als Polyester neben PLA und PHB auch das hier verwendete PBS und PES vorgeschlagen werden.

2.8 VERWENDETE MESS- UND ANALYSEMETHODEN

In diesem Kapitel werden die verwendeten Mess- und Analysemethoden beschrieben. Es werden die theoretischen Hintergründe und Zusammenhänge erläutert. Die praktischen Aspekte der Analysen werden im experimentellen Teil dargelegt (vgl. 4).

2.8.1 RHEOLOGIE

Rheologische Methoden dienen dazu, das Fließverhalten von Flüssigkeiten, Schmelzen oder auch Festkörpern zu ermitteln. Jegliches rheologisches Verhalten kann zwischen zwei Extremen eingeordnet werden: das Fließen von Flüssigkeiten und die elastische Verformung von Festkörpern. Reale Substanzen zeigen Anteile von beiden Verhaltensweisen und werden als viskoelastisch bezeichnet. Zur Erklärung von rheologischen Größen wird häufig das Zwei-Plattenmodell herangezogen, wie es schematisch in Abbildung 13 für Scherversuche dargestellt ist.^[241]

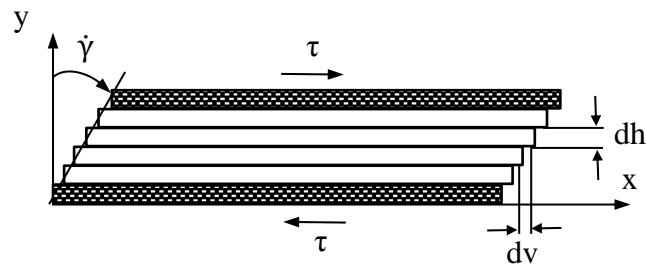


Abbildung 13: Zwei-Platten Modell für Scherversuche.

Die Obere Platte mit der Fläche A wird gegen die untere verschoben und die daraus resultierende Geschwindigkeit v gemessen. Die sich zwischen den beiden Platten befindliche Substanz wird durch die Bewegung geschert. Die Substanz wird im Modell durch mehrere Platten dargestellt. Das Modell entspricht einem Versuch mit einem Rheometer und einer Platte-Platte-Geometrie. Eine wichtige Größe, die durch rheologische Messungen bestimmt werden kann, ist die Viskosität:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (10)$$

Die Viskosität η ist der Quotient aus der Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ und beschreibt die Zähigkeit einer Substanz. Die Schubspannung ist die Kraft pro Fläche, die während des Fließens auftritt.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (11)$$

Die Scherrate entspricht dem Quotienten aus der Geschwindigkeit v und der Höhe h des Messspalts:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (12)$$

Die Viskosität kann in Scherviskosität bzw. dynamische Viskosität und kinematische Viskosität unterteilt werden. Die Scherviskosität ist durch (10) beschrieben. Die kinematische Viskosität wird um die Dichte reduziert:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (13)$$

Bei idealviskosen Substanzen ist die Viskosität nicht von der Scherrate abhängig und man spricht von newtonschem Verhalten. Bei nicht idealem Fließverhalten kann eine Abnahme oder Zunahme der Viskosität durch die Scherbelastung erfolgen. Die jeweiligen Verhaltensweisen sind in Abbildung 14 grafisch dargestellt.^[241]

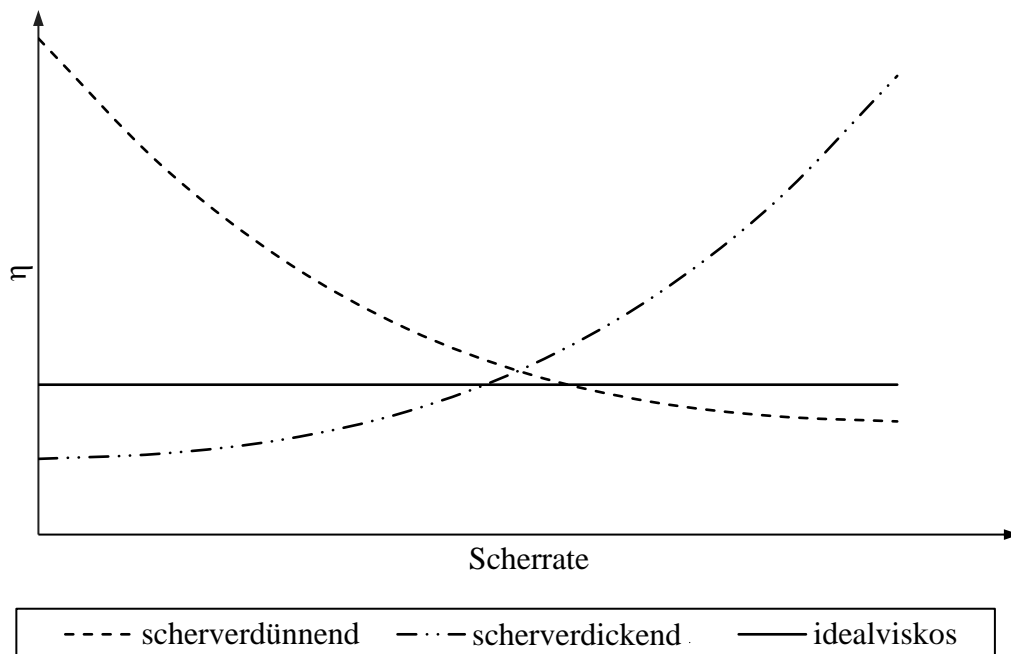


Abbildung 14: Überblick über mögliche Viskositätsfunktionen.

Polymerschmelzen von unvernetzten Polymeren weisen aufgrund ihrer Kettenstruktur ein besonderes Fließverhalten auf. Die Polymerketten nehmen ohne äußere Belastung die energetisch günstige Form eines Knäuels an. Bei einer ausreichend hohen Molmasse bilden sich Verschlaufungen innerhalb der Polymer-Knäule, bzw. über mehrere Knäule hinweg, aus. Unter zunehmender Scherbelastung zeigen sich drei Bereiche in der Viskositätsfunktion, wie sie in Abbildung 15 dargestellt sind.

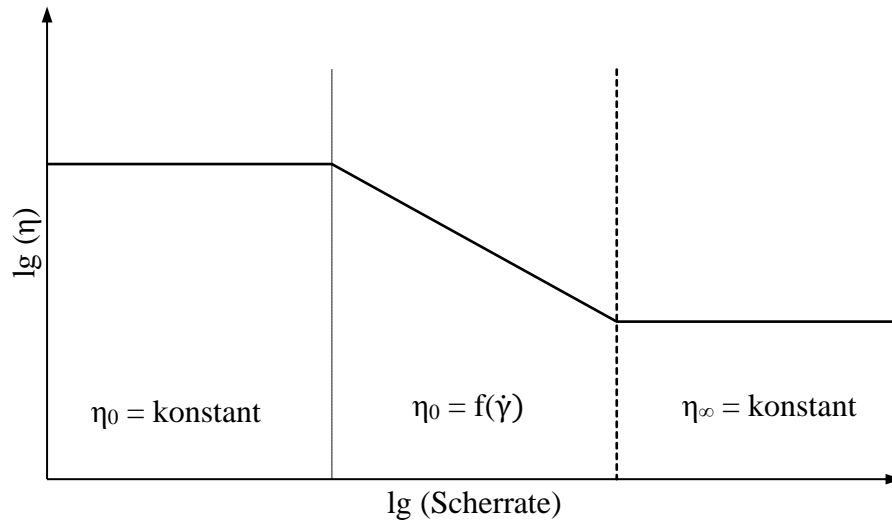


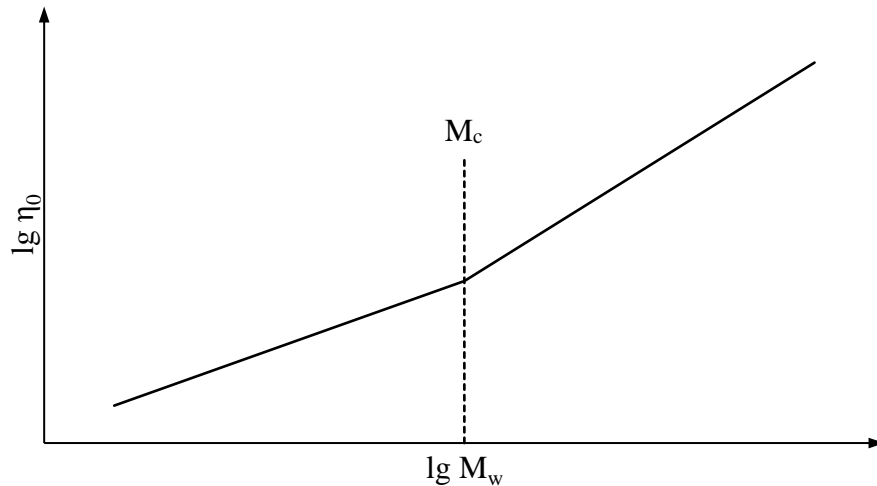
Abbildung 15: Viskositätsfunktion eines in Ruhe verschlauferten Polymers.

Im Bereich niedriger Scherraten ist die Viskosität konstant. Die Konstanz der Viskosität ist auf zwei gegenläufige Prozesse zurückzuführen. Auch bei sehr niedrigen Scherraten entschlauft sich ein Teil der Polymere, wodurch die Viskosität absinkt. Gleichzeitig bilden sich trotz der geringen Scherbelastung neue Verschlaufungen aus, die zu einem Anstieg der Viskosität führen. Die beiden Effekte heben sich auf, wodurch die Viskosität insgesamt konstant bleibt. Die konstante Viskosität in diesem Bereich wird als Ruhescherviskosität oder Null-Viskosität bezeichnet:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \quad (14)$$

Die Ruhescherviskosität tritt bei unvernetzten und ungefüllten Polymeren auf und ist ein wichtiger Stoffparameter. Im Bereich mittlerer Scherraten überwiegen die Entschlaufungen, was zu einer stetigen Abnahme der Viskosität führt. Bei sehr hohen Scherraten sind alle Polymermoleküle entschlauft und es stellt sich eine konstante Viskosität ein, sofern keine scherinduzierte Degradation stattfindet. Diese Unendlich-Viskosität ist der niedrigste Wert, der für das Polymer erhalten werden kann. ^[241]

Die Viskosität eines Polymers ist nicht nur von der Scherrate abhängig, sondern auch von der mittleren Molmasse. Die Beziehung zwischen der Ruhescherviskosität η_0 und der gewichtsgemittelten Molmasse M_w ist in Abbildung 16 dargestellt.

Abbildung 16: η_0 - M_w Beziehung für Polymerschmelzen.

Die Beziehung zwischen η_0 und M_w kann für viele lineare Polymere mittels eines Power-Law Ansatzes beschrieben werden:^[242,243]

$$\eta_0 = K \cdot M_w^\alpha \quad (15)$$

Die Konstante K ist abhängig vom Polymer und der Temperatur. Der Exponent α gibt direkt Aufschluss über Verschlaufungen im Polymer. Unterhalb der kritischen Molmasse M_c treten keine Verschlaufungen auf und α nimmt einen Wert von 1 an. Oberhalb von M_c treten Verschlaufungen auf und α nimmt einen Wert von 3,4 an. Für reale Polymere können die Werte für α abweichen, so dass α unterhalb von M_c im Bereich von 1 bis 2,5 und oberhalb von M_c zwischen 3,4 und 3,7 liegen kann.^[244]

Die Viskosität ist auch stark von der Temperatur abhängig. Die Änderung der η_0 in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$\eta_0(T) = A \cdot e^{\left[\frac{E_A}{R \cdot T}\right]} \quad (16)$$

mit A als Konstante, T als Temperatur, R als Gaskonstante und E_a als Aktivierungsenergie des Fließens. Die Arrhenius-Beziehung trifft vor allem für niederviskose Flüssigkeiten und Polymerschmelzen im Bereich von $T > T_g + 100 \text{ K}$ zu. Aus der Auftragung von $\log(\eta_0)$ gegen $1/T$ kann die Aktivierungsenergie des Fließens bestimmt werden.

Die dynamische mechanische Analyse (DMA) dient zur Charakterisierung von Feststoffen und zählt zu den Oszillationstests. Es wird ein fester Testkörper zwischen zwei Klemmen eingespannt und durch die Vorgabe einer Deformation oder Schubspannung innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs periodisch belastet. Verhält sich der Probenkörper ideal elastisch, folgt er dem Hookschen-Gesetz:

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \quad (17)$$

mit dem komplexen Schubmodul G^* . Bei ideal viskosem Verhalten gilt gemäß dem Newtonschen-Gesetz:

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (18)$$

mit der komplexen Viskosität η^* . Reale Proben weisen ein viskoelastisches Verhalten auf. Wird als Vorgabe eine sinusförmige Deformation gemäß:

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin \omega t \quad (19)$$

mit der Deformationsamplitude γ_A gewählt, so ist die Antwortfunktion durch:

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (20)$$

als phasenverschobene Sinusfunktion gegeben. Der Phasenverschiebungswinkel δ ist von der Ausprägung des viskosen bzw. elastischen Verhaltens abhängig und liegt im Bereich von 0 bis 90°. Bei ideal elastischem Verhalten ist $\delta = 0^\circ$, bei ideal viskosem Verhalten ist $\delta = 90^\circ$. Das Verhalten ist in Abbildung 17 grafisch dargestellt.^[241]

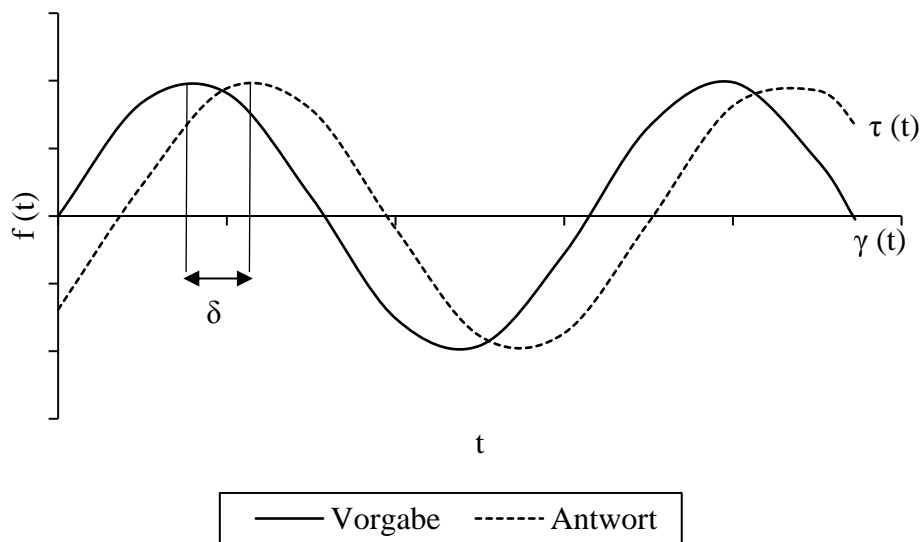


Abbildung 17: Grafische Darstellung der Phasenverschiebung der Antwortfunktion bei der Vorgabe einer Deformation um den Phasenverschiebungswinkel δ .

Aus den Messungen können basierend auf dem komplexen Schubmodul weitere Größen bestimmt werden. Das Speichermodul G' ergibt sich aus:

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad (21)$$

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos \delta \quad (22)$$

und beschreibt das elastische Verhalten der Probe. Das Verlustmodul G'' ist entsprechend gegeben durch:

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \quad (23)$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin \delta \quad (24)$$

und beschreibt das viskose Verhalten der Probe. Der Quotient aus G'' und G' ergibt $\tan(\delta)$, den Verlustfaktor. Er charakterisiert das Verhältnis zwischen dem viskosen und elastischen

Anteil des viskoelastischen Deformationsverhaltens der Probe. Der Zusammenhang der viskoelastischen Parameter lässt sich mittels eines Vektordiagramms verdeutlichen, wie es in Abbildung 18 dargestellt ist.

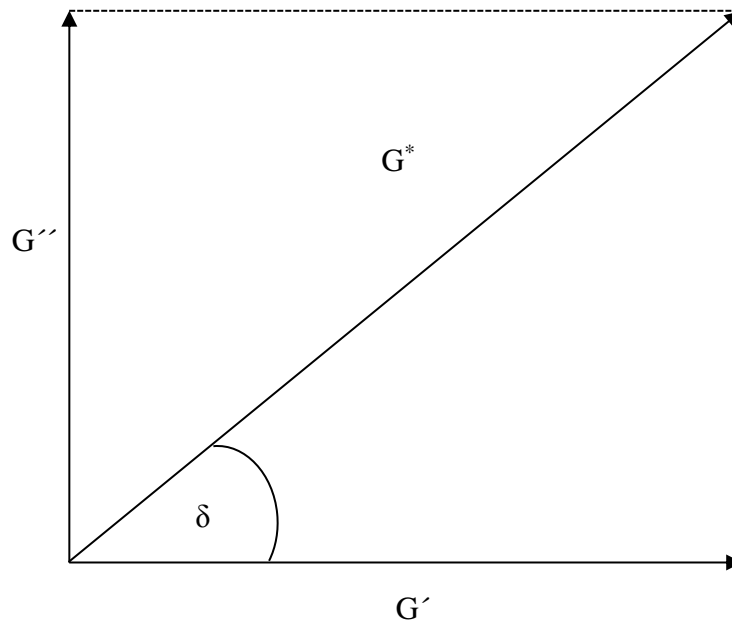


Abbildung 18: Vektorieller Zusammenhang zwischen G' , G'' und G^* .

Das Speichermodul wird auf der x-Achse und das Verlustmodul auf der y-Achse aufgetragen. Die Längen der Vektoren entsprechen den Beträgen der Parameter. G^* ergibt sich aus der Summe der beiden Parameter mit einer Länge gemäß:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (25)$$

Bei der dynamischen-mechanischen Analyse wird in der Regel die Amplitude, wie auch die Frequenz, über die gesamte Messzeit konstant gehalten, um eine konstante Belastung der Probe zu erhalten. Werden zusätzlich isotherme Bedingungen gewählt, kann das mechanische Verhalten über die Zeit betrachtet werden. Ebenfalls gängige Praxis ist es, die Temperatur in Form einer Rampe zu verändern und das mechanische Verhalten bei gleichbleibender Belastung in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Dieses Verfahren wird auch als dynamische-mechanische Thermoanalyse bezeichnet (DMTA). Eine beispielhafte DMTA Messung ist in Abbildung 19 dargestellt.

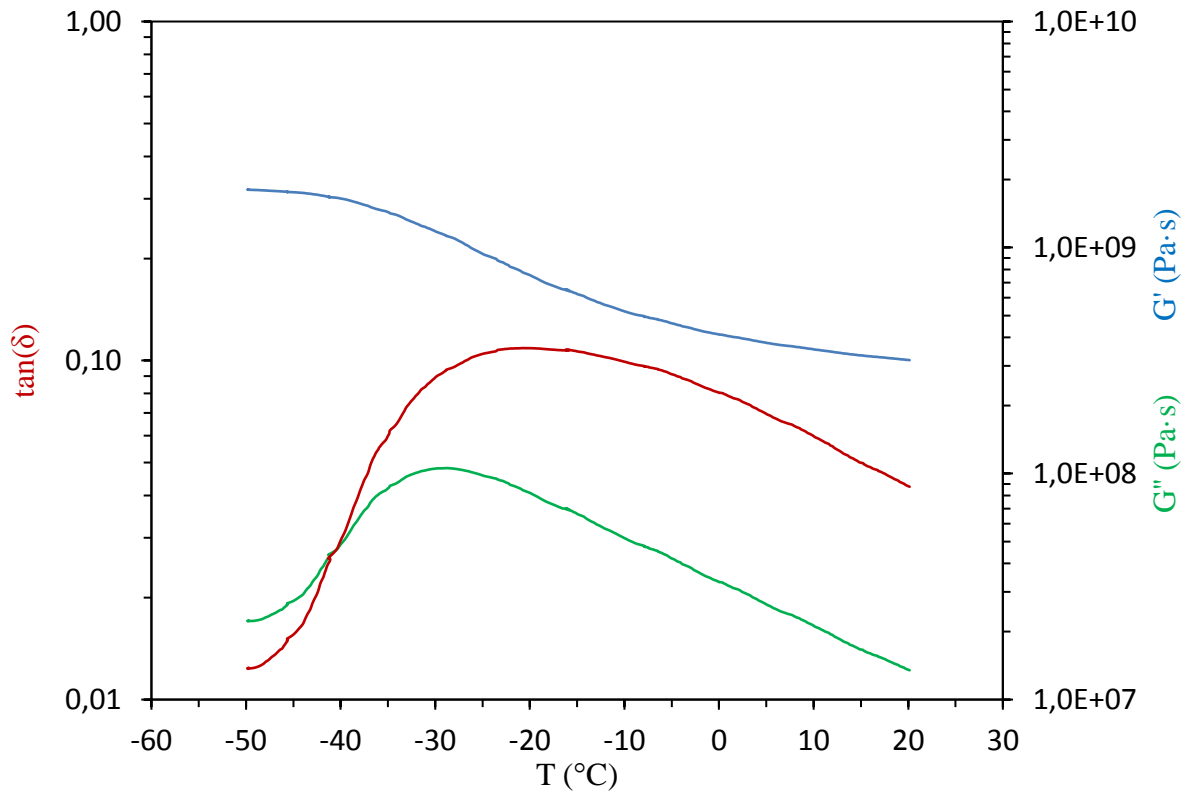


Abbildung 19: Beispielhafte DMTA Messung. Die mechanischen Eigenschaften werden in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Frequenz und Amplitude gemessen.

Das Speichermodul G' , das Verlustmodul G'' und $\tan(\delta)$, werden bei gleichbleibender Belastung gegen die Temperatur aufgetragen. Das Maximum von G' oder $\tan(\delta)$, sowie der Wendepunkt von G' , können als T_g ausgewertet werden.^[241]

2.8.2 DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE (DSC)

Die DSC ist eine thermische Analysemethode. Für die Messmethode wird die Probe in einen Tiegel eingewogen. Als Referenz dient ein leerer Tiegel. Beide Tiegel durchlaufen das identische Temperaturprogramm. Es wird die Differenz des Wärmeflusses zwischen Probe und Referenz gemessen. Die Differenzen entstehen durch thermische Übergänge in der Probe. Mittels der DSC können wichtige Stoffparameter, wie der Schmelzpunkt (T_m), der Glasübergangspunkt (T_g) und die Kristallisationstemperatur (T_c), ermittelt werden. Ein typisches Thermogramm eines teilkristallinen Polymers ist in Abbildung 20 dargestellt.

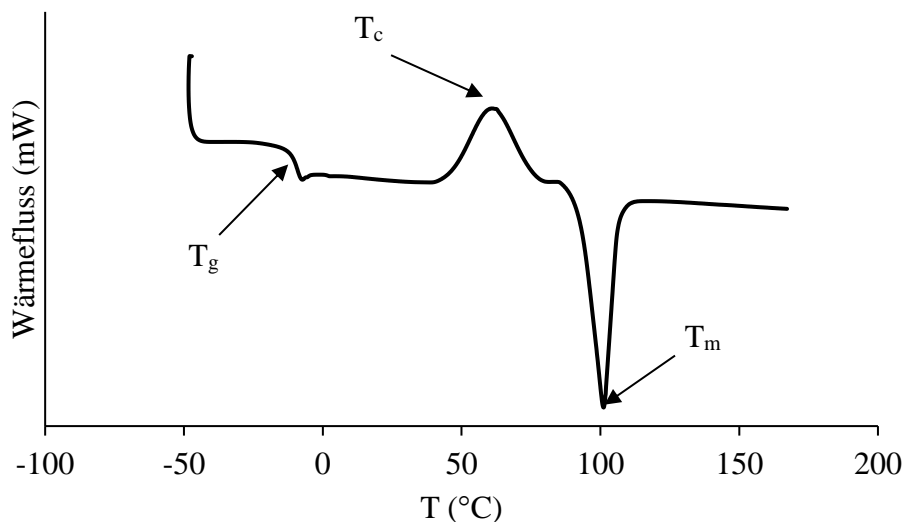


Abbildung 20: Typisches DSC-Thermogramm für ein kristallines Polymer. Aufheizphase dargestellt.

Das Thermogramm entspricht einer teilkristallinen Probe, die sowohl amorphe als auch kristalline Domänen hat. Der kristalline Anteil erzeugt die Schmelz- und Kristallisationspeaks, während der T_g durch den amorphen Teil erzeugt wird.^[245] Der T_g liegt knapp unterhalb von 0 °C und erzeugt eine charakteristische Stufe in der Kurve. Am T_g werden die Polymerketten beweglich, wodurch sich das Polymer oberhalb des Glasübergangspunktes eher gummiartig verhält, während es unterhalb des Glasübergangspunktes eher fest und spröde wie Glas ist. Der T_g ist keine Stoffkonstante und stark von der Messmethode abhängig. Die gewählten Heiz- und Abkühlraten können einen deutlichen Einfluss auf die Lage des Glasübergangspunktes haben.

Der exotherme Peak in Abbildung 20 wird durch Kaltkristallisation (T_c) verursacht. Kalt- oder auch Nachkristallisation entsteht, wenn die Kristallisation während des Abkühlens nicht vollständig verlaufen ist, bzw. während des Aufheizens Kristallite wieder aufschmelzen und erneut kristallisieren. Die Ausprägung und das Auftreten von Kaltkristallisation hängen stark von der thermischen Vorgeschichte des Polymers ab. Wird das Polymer sehr langsam abgekühlt oder getempert, ist die Kaltkristallisation nur schwach ausgeprägt.

Der endotherme Peak (T_m) in Abbildung 20 charakterisiert den Schmelzpunkt des Polymers.^[245]

Die DSC kann auch zur Charakterisierung der Mischbarkeit von Polymer-Blends genutzt werden. Gemäß der Flory-Huggins-Theorie sinkt bei mischbaren Blends der T_m der kristallinen Komponente. Das Maß der Schmelzpunktverringerung kann zur Beurteilung der Mischbarkeit genutzt werden.^[246,247] Der Schmelzpunkt von kristallinen Polymeren wird neben thermodynamischen auch von morphologischen Faktoren, wie der Kristallitdicke, beeinflusst. Zur Beurteilung der Schmelzpunktabsenkung und um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wird deshalb der Gleichgewichtsschmelzpunkt (T_m^0) bestimmt. T_m^0 ist der Schmelzpunkt eines Polymers, das isotherm kristallisiert wurde, sodass das Verhältnis aus Oberfläche zum Volumen gegen null strebt.^[248] Ein Zusammenhang zwischen T_m^0 und der isothermen Kristallisationstemperatur (T_{ic}) wurde von Hoffman und Weeks gemäß:

$$T_m = \eta T_{ic} + (1 - \eta) T_m^0 \quad (26)$$

ermittelt mit T_m^0 als Gleichgewichtsschmelzpunkt und η als Konstante.^[249] Die Auswertung der Gleichgewichtsschmelzpunkte erfolgt durch einen Hoffman-Weeks-Plot, wie er beispielhaft in Abbildung 21 dargestellt ist.

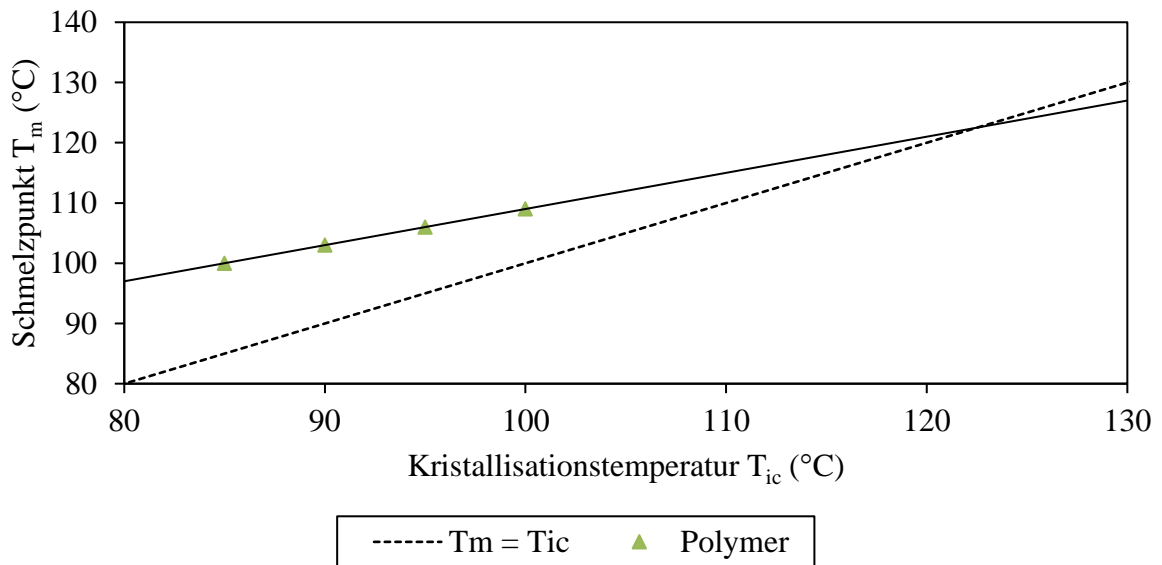


Abbildung 21: Beispielhafter Hoffman-Weeks-Plot.

Es wird der jeweilige Schmelzpunkt des Polymers gegen T_{ic} aufgetragen. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit $T_m = T_{ic}$ ergibt den Gleichgewichtsschmelzpunkt.^[245]

2.8.3 GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE (GPC)

Die GPC oder Größenausschlusschromatographie (SEC) dient dazu, die Molmassen von Polymeren zu bestimmen. Zur Auftrennung eines Polymers gemäß seiner Größe wird eine Säule mit einem porösen Packungsmaterial verwendet. Kleine Moleküle dringen tiefer in die Poren ein als große Moleküle und verbleiben somit länger auf der Säule. Große Moleküle interagieren weniger stark mit den Poren und eluieren früher. Zur Detektion kann unter anderem ein Brechungsindex-Detektor verwendet werden. Die Auswertung erfolgt anhand einer Kalibrierung mit engverteilten Standards. Häufig wird Polystyrol als Standard verwendet, wodurch die Ergebnisse immer relativ zum Standard sind. Zur Bestimmung der absoluten Molmassen kann ein Lichtstreuungsdetektor genutzt werden. Als Auswertung wird das Zahlenmittel (M_n) und Gewichtsmittel (M_w) erhalten. Beide Werte stellen verschieden gewichtete Mittelwerte der Molmassenverteilung eines Polymers dar und sind wie folgt definiert:

$$M_n = \frac{(\sum n_i \cdot M_i)}{\sum n_i} \quad (27)$$

$$M_w = \frac{(\sum n_i \cdot M_i^2)}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (28)$$

Der Quotient aus M_w und M_n ergibt den Polydispersitätsindex (PDI), der ein Maß für die Breite der Verteilung ist.^[250]

2.8.4 HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE (HPLC)

Die HPLC dient zur Auftrennung von gelösten Stoffgemischen und zur Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Komponenten. Die Auftrennung erfolgt aufgrund von Wechselwirkungen der Komponenten mit der stationären Phase. Je nachdem, was für ein Säulenmaterial verwendet wird, können verschiedene Mechanismen wirken. Bei Normal- und Umkehrphasensäulen beruht der Trennmechanismus auf der Polarität der Analyten. Die Auftrennung kann aber auch durch Größenausschluss oder Ionenaustausch stattfinden. Als Detektoren ist eine Vielzahl von Varianten erhältlich, wie z.B. UV/VIS oder Brechungsindex-Detektoren.^[251]

2.8.5 TITRATION

Die Titration dient bei Polyestern zur Bestimmung von Endgruppen. Die Säurezahl (SZ) entspricht der Menge an vorhandenen Carboxylgruppen, während die Hydroxylzahl (OHZ) entsprechend die Menge an Hydroxylgruppen charakterisiert. Die beiden Kennwerte können zur Bestimmung des Umsatzes herangezogen werden. In dieser Arbeit wurde hierzu die Säurezahl bestimmt. Diese gibt an, wie viel KOH zur Neutralisation der Säuregruppen nötig ist und berechnet sich gemäß:

$$SZ = \frac{M(\text{KOH}) \cdot (V(\text{KOH}) - V(\text{Blindwert})) \cdot c(\text{KOH})}{m(\text{Probe})} \quad (29)$$

mit M als Molmasse der KOH, V als verbrauchtes Volumen bei der Titration und c als Konzentration der KOH Lösung. Die Einheit der Säurezahl ergibt sich zu mg KOH/g Probe.^[252]

3 FRAGESTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Polyestern der Bernsteinsäure. Die erhaltenen Produkte sollen als oder in Schmelzklebstoffen zur Anwendung kommen. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit soll sich mit der Herstellung und Charakterisierung der Polyester beschäftigen. Die Anwendbarkeit dieser im Bereich der Schmelzklebstoffe soll abgeschätzt werden.

Ein erstes Ziel besteht darin, Synthesevorschriften für Polyester der Bernsteinsäure zu entwickeln. Durch die Verwendung verschiedener Diole soll der Einfluss dieser auf die Eigenschaften der Polyester untersucht werden. Die Kettenlänge, sowie der Verzweigungsgrad der Diole, soll variiert werden.

Die rheologische, thermische und mechanische Charakterisierung der Polyester ist von großer Bedeutung, da die hier herzustellenden Polyester in der Literatur teilweise noch nicht systematisch charakterisiert wurden. Die Ergebnisse dienen auch als Grundlage für die Entwicklung biobasierter Schmelzklebstoffe. Die Arbeit soll nicht dazu dienen, bereits einen fertigen Klebstoff zu entwickeln. Es soll aber das Potenzial der untersuchten Polyester für die Anwendung abgeschätzt werden.

3.1.1 ZIELPARAMETER

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polyester sollen als oder in Schmelzklebstoffen zur Anwendung kommen. Um zielgerichtet auf diese Anwendung hin forschen zu können, wurden bereits vor Beginn der praktischen Arbeiten die wichtigsten Eckparameter der späteren Schmelzklebstoffe aufgestellt. Es wurden kommerzielle Schmelzklebstoffe für Papier- und Pappverklebungen zugrunde gelegt und in erster Linie die entsprechende Literatur, vor allem Patentliteratur, ausgewertet. Die festgelegten Zielparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Zielparameter für die zu entwickelnden Schmelzklebstoffe.

Parameter	Werte
Anwendungstemperatur	120 bis 175 °C [221,222,234]
Viskosität bei Anwendungstemperatur	1 bis 2 Pa·s [234,253]
Alterung	< 15 % Viskositätsabnahme für ≥ 48 h
Glasübergangspunkt	-30 bis -40 °C

Die Anwendungstemperatur ist die Temperatur, bei der der Schmelzklebstoff auf das Substrat aufgebracht wird. Die Temperatur muss oberhalb des Schmelzpunktes des Klebstoffes liegen und wird zum Teil vom Produkt vorgegeben. Die Anwendungstemperatur wirkt sich direkt auf die Viskosität aus. Eine höhere Temperatur führt zu einer geringeren Viskosität, verursacht aber auch einen stärkeren thermischen Abbau. Der hier gewählte Temperaturbereich von 120 bis 175 °C ist vergleichsweise niedrig. Eine Anwendungstemperatur von 120 °C liegt im Bereich der Niedertemperaturanwendungen. Niedrige Temperaturen haben den Vorteil

eines geringen thermischen Abbaus und einer ungefährlichen Verarbeitbarkeit.^[223] Die obere Grenze wurde hier so gewählt, dass noch kein zu starker Abbau des Klebstoffs einsetzt. Die Temperatur ist aber im Vergleich zu kommerziellen Systemen, die meist bei 150 bis 180 °C verarbeitet werden, noch niedrig.

Die Viskosität der Schmelze ist für die Verarbeitung und die Qualität der Verklebung entscheidend. Für die üblicherweise eingesetzten Verarbeitungstechnologien werden niederviskose Klebstoffe im Bereich der hier festgelegten 1-2 Pa·s benötigt. Niedrige Viskositäten erleichtern nicht nur die Verarbeitung, sondern begünstigen auch ein gutes Eindringen des Klebstoffes in das Substrat, was Voraussetzung für eine gute Adhäsion ist.^[223]

Die Alterung ist problematisch, wenn der Klebstoff über längere Zeit bei Anwendungstemperatur vorgehalten wird. Als Wert zur Erfassung der Alterung wird hier die Änderung der Viskosität verwendet. Die Viskosität sollte über einen Zeitraum von maximal 48 h nicht mehr als 15 % abnehmen bzw. zunehmen. Der Zeitraum von 48 h ist so gewählt, dass nahezu alle erdenklichen Anwendungen abgedeckt werden. Eine Änderung von 15 % führt bei den meisten Verarbeitungstechnologien zu Schwierigkeiten und würde eine Neueinstellung der Maschinen erfordern. Darüber hinaus kann nicht mehr sichergestellt werden, dass der Klebstoff im gealterten Zustand noch ausreichende Eigenschaften aufweist. Die gewählten Werte beziehen sich explizit auf eine Verarbeitung, bei der der Klebstoff als Schmelze in Tanks bevorratet wird. Durch die Verwendung von speziellen Auftragsmaschinen, die nur die unmittelbar benötigte Menge an Klebstoff aufschmelzen, kann die Alterung während der Verarbeitung deutlich reduziert werden. Eine entsprechende Methode wird unter anderem von Miller *et al.* vorgeschlagen.^[254]

Die gewünschte Glasübergangstemperatur wurde hier mit -40 bis -30 °C gewählt, um eine Anwendung im Tiefkühlbereich, wie Verpackungen für Tiefkühlkost, bedienen zu können.

Die Zielparameter sind als Anhaltspunkt für die späteren Arbeiten zu sehen. Sie sind aber bewusst so gewählt, dass nicht alle Parameter festgelegt sind. So wurde z.B. die Heißklebrigkeit, die offene Zeit oder auch die Farbe hier noch nicht definiert, um nicht bereits zu Beginn zu viele Ansätze auszuschließen.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

Im experimentellen Teil wird die Durchführung der Versuche und Messungen beschrieben. Es werden beispielhaft eine Synthese dargestellt und die Methoden GPC, HPLC, Rheometrie, DMA und Titration beschrieben. Die Herstellung der Blends und die Durchführung der Klebversuche werden erläutert.

4.1 SYNTHESSEN

Alle Synthesen wurden nach einem ähnlichen Synthesepan durchgeführt. Hier wird beispielhaft die Synthese eines hochmolekularen Polybutylensuccinats wiedergegeben. Die Synthesen der weiteren Polyestern sind im Anhang aufgeführt (vgl. 8.1). Die Synthese des Polybutylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt.

Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Die verwendete Apparatur ist beispielhaft in Abbildung 22 dargestellt.

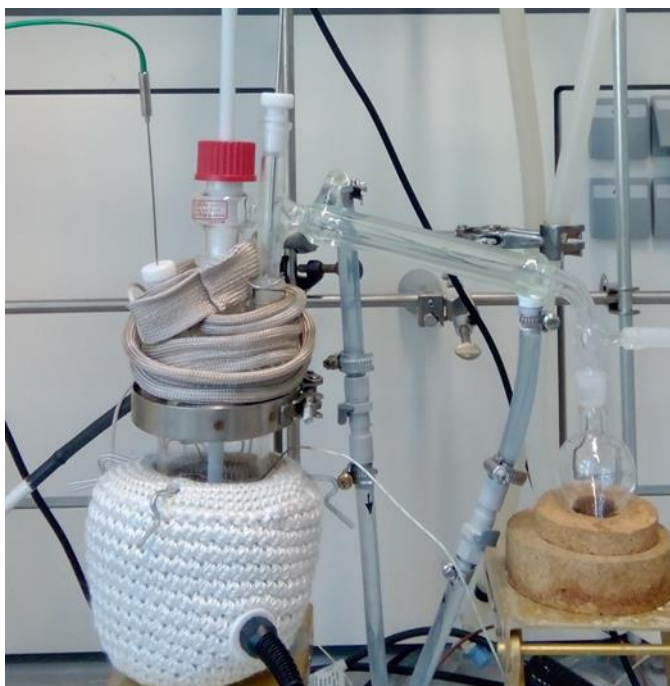


Abbildung 22: Aufbau der verwendeten Reaktionsapparatur.

Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 0,8 mol (94,48 g) Bernsteinsäure und 0,88 mol (79,3 g) 1,4-Buandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 200 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 0,8 mmol (272,01 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in

ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 1,0 h bei 200 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur auf 250 °C für 1,0 h bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurden Wasser und überschüssiger Alkohol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Man erhält ein festes, weißes Polymer. Das Polymer wurde von Hand zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert. Die folgenden Analysewerte wurden für das Polymer ermittelt:

M_w : 82.000 g·mol⁻¹ M_n : 25.000 g·mol⁻¹ η_0 : 323,9 Pa·s (150 °C) T_m : 113,2 °C

4.2 TITRATION

Die Bestimmung der Säurezahl (SZ) mittels Titration erfolgte in Anlehnung an die in DIN EN ISO 2114^[252] beschriebenen Methode. Zur Titration wurden die Polymere in Chloroform gelöst und gegen alkoholische KOH-Lösung titriert. Zur Titration wurde eine Bürette verwendet. Phenolphthalein diente als Indikator. Der Titer der KOH-Lösung wurde jeweils gegen Kaliumhydrogenphthalat doppelt bestimmt.

4.3 GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE (GPC)

Die Molmassenverteilungen der Polymere wurden mittels GPC analysiert. Ein S5250 Probeninjektor (Skykam, Eresing, Deutschland), eine AI 12 Pumpe (Flom, Tokio, Japan), eine MZ-Gel SDplus Säule (MZAnalysetechnik, Mainz, Deutschland) und ein RID-6A Detektor (Shimadzu, Kyoto, Japan) wurden verwendet. Chloroform wurde mit einer Flussrate von 1,0 mL·min⁻¹ als Eluent genutzt. Die Proben hatten eine Konzentration von ca. 2,0 g·L⁻¹ und wurden vor der Messung durch eine 0,22 µm PTFE Membran gefiltert. Zur Kalibrierung wurden engverteilte Polystyrol-Standards (Polymer Laboratories, Church Stretton, Großbritannien) im Bereich von 580 bis 151.700 g·mol⁻¹ eingesetzt. Zur Auswertung wurde die Software Chromatographica V1.0.25 (hs GmbH, Ober-Hilbersheim, Deutschland) verwendet.

4.4 DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE (DSC)

Für DSC-Messungen wurde eine Q2000-DSC (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) mit einem Flüssigstickstoffkühler benutzt. Für Standardanalysen wurden ca. 10,0 mg Probe in eine Tzero (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) bzw. baugleiche Tzero-Style (THEPRO, Heinsberg, Deutschland) Aluminiumpfanne eingewogen und hermetisch verschlossen. Es wurde mit einer heat/cool/heat Methode gemessen mit einer Aufheiz- und Kühlrate von 20 K·min⁻¹ in einem Temperaturbereich zwischen -50 und 175 °C. Zur Bestimmung von Gleichgewichtsschmelzpunkten wurde anstelle des Flüssigstickstoffkühlers der RCS90 Kompressorkühler (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) verwendet. Es

wurden 5,0 mg Probe in eine Tzero-Style Aluminiumpfanne (THEPRO, Heinsberg, Deutschland) eingewogen und diese mit einem gelochten Deckel verschlossen. Die Proben wurden mit einer Heizrate von $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und aufgeschmolzen. Die Temperatur wurde für 3 min gehalten, bevor mit der maximalen Kühlrate auf 85, 90, 95 oder $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wurde. Die jeweilige Temperatur wurde für die isotherme Kristallisation 30, 40, 90 oder 180 min gehalten. Nach der isothermen Kristallisation wurde mit einer Rampe von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und die Schmelzpunkte analysiert. Peak-Maxima bzw. -Minima wurden ausgewertet. Die Auswertung erfolgte mit der Software TA Universal Analysis 4.5A.

4.5 HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE (HPLC)

Für die HPLC-Analytik wurde eine Dionex ICS-5000+DP Pumpe (Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, Kalifornien, USA), ein Dionex AS-AP Autosampler (Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, Kalifornien, USA), eine HPX-87H Trennsäule (Biorad, Hercules, Kalifornien, USA) und ein Shodex RI-101 Detektor (Showa Denko, Tokio, Japan) verwendet. Für die Analysen wurde die Säule auf $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert. Als Laufmittel wurde 5 mmol/L wässrige Schwefelsäure bei einer Flussrate von $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ verwendet. Die Proben wurden so verdünnt, dass die Konzentrationen der Analyten innerhalb der Kalibrierung liegen. Zur Kalibrierung wurden Reinsubstanzen verwendet. Ausgewertet wurde mit der Software Dionex Chromeleon Version 7.1.3.2425 (Thermo Fisher, Waltham, Massachusetts, USA).

4.6 RHEOMETRIE

Für alle rheologischen Messungen wurde ein HR-2 Rheometer (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) mit einer 25,0 mm Platte-Platte Geometrie verwendet. Zur Temperierung wurde ein Ofen genutzt, der kontinuierlich mit $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ trockener Luft gespült wurde. Die Ruhescherviskositäten der Polymerschmelzen wurden mittels Fließkurven im Bereich von 0,1 bis $100,0 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurde ca. 1,0 g Polymer auf der unteren Geometrie bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,5 h gewartet, damit die Schmelze entgast, und dann der entsprechende Stabilisator oder die Stabilisatoren eingemischt. Es wurde 5 min gewartet, damit geringe Mengen an Luft, die während des Mischungsprozesses in die Schmelze gelangten, entgasen. Die Viskosität wurde bei einer konstanten Scherrate von $0,5 \text{ s}^{-1}$ über einen Zeitraum von 15,0 bzw. 48,0 h kontinuierlich aufgenommen. Alle rheologischen Messungen wurden mit der Software TRIOS v4.3.0.38388 ausgewertet.

4.7 DYNAMISCH MECHANISCHE ANALYSE (DMA)

DMA-Messungen wurde mit einem HR-2 Rheometer (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) mit einer DMA-Geometrie in Torsion durchgeführt. Die Prüfkörper hatten eine Dicke von 1,5 mm, Breite von 10 mm und Länge von 40 mm. Die Temperierung erfolgte durch eine elektrisch beheizte bzw. durch Flüssigstickstoff gekühlte Kammer. Die üblicherweise verwendete Messmethode sieht eine Temperaturrampe von 20 bis -50 °C und zurück nach 20 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 2 K·min⁻¹ bei 10 Hz und einer Deformation innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs vor. Das Peakmaximum des Verlustmoduls wurde als T_g bestimmt. Die Messungen wurden mit der Software TRIOS v4.3.0.38388 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) ausgewertet.

4.8 BLENDS

Polymere wurden mit einem HAAKE Rheomix OS Labormischer (Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, Kalifornien, USA) mit dem PolyLab OS RheoDrive 7 Antrieb (Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, Kalifornien, USA) gemischt. Die Mischkammer wurde auf 120 °C vorgeheizt und mit insgesamt 70 g Polymeren befüllt. Es wurde bei 40 rpm so lange gemischt, bis sich ein konstantes Drehmoment eingestellt hat. Nach weiteren 10 min bei 120 °C und 40 rpm wurde die Mischkammer geöffnet und das Polymer zügig entleert. Der Mischer wurde mit der Software PolySoft OS in der Version 3.2.0.1 gesteuert.

4.9 KLEBTECHNISCHE TESTS

Die klebtechnischen Tests wurden in Anlehnung an DIN EN 28510^[255] durchgeführt. Für die Versuche wurde eine druckluftbetriebene AS 5055-P-LCD Tankklebepistole (AS Exklusiv, Köln, Deutschland) verwendet. Es wurden ein Druck von 5,5 bar und eine Temperatur von 150 °C gewählt. Als Substrat dienten 5x5 cm große Quadrate aus Karton. Jeweils zwei der Quadrate wurden mittels einer dünnen Klebstoffraube miteinander verklebt und jeweils für eine Stunde bei 40, 25,5 und -20 °C gelagert. Nach der Lagerung wurden die Substrate von Hand auseinandergerissen und das Bruchbild bewertet. Ein starker bis schwacher Faserausriss wurde mit FA 1 bis FA 3 bewertet. Außerdem wurden Adhäsionsversagen (A) und Kohäsionsversagen (KF) dokumentiert. Die Bruchbilder sind beispielhaft in Abbildung 23 dargestellt.

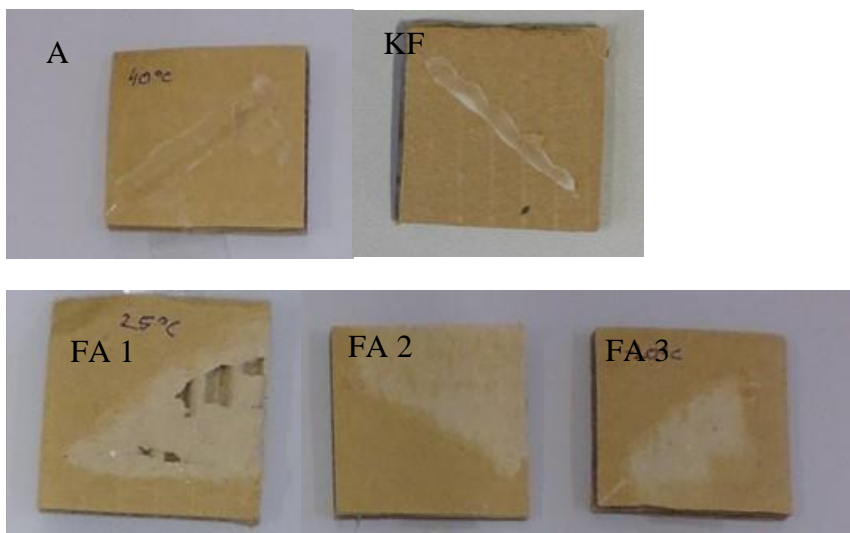


Abbildung 23: Beispielhafte Darstellung der Bruchbilder, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, FA1-FA3: Starker bis schwacher Faserausriss.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt und diskutiert. Es wurden fünf Homopolyester der Bernsteinsäure synthetisiert und charakterisiert: Polybutylensuccinat (PBS), Poly-1,3-propylensuccinat (P1,3PS), Poly-1,2-propylensuccinat (P1,2PS), Poly-2,3-butylensuccinat (P2,3BS) und Polyethylenglycolsuccinat (PES). Die Entwicklung geeigneter Synthesen stellt die Grundlage dieser Arbeit dar und soll beispielhaft für das PBS diskutiert werden. Die Charakterisierung der erhaltenen Polyester wird ausführlich beschrieben und die Ergebnisse diskutiert. Es wurde die Möglichkeit des Verblendens zur Anpassung der Eigenschaften untersucht und die Mischbarkeit bestimmt. Als weitere Möglichkeit zur Anpassung wurden Weichmacher eingesetzt. Die thermische Stabilität des Polybutylensuccinats wurde ermittelt und Möglichkeiten zur Stabilisierung erarbeitet. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden Formulierungen hergestellt und in Anwendungstests die Klebeeigenschaften überprüft.

5.1 REAKTIONSFÜHRUNG UND KATALYSATORWAHL

Die Polymersynthesen wurden als zweistufige Reaktionen ausgelegt. Die erste Phase dient der autokatalytischen Bildung von Oligomeren. Bernsteinsäure wirkt hier als Katalysator. Zur Bildung von Polymeren und zum Aufbau höherer Molmassen wird in der zweiten Phase ein Umesterungs-Katalysator zugegeben. Zur Verschiebung des Gleichgewichtes hin zu Polymeren wird entstehendes Wasser und überschüssiger Alkohol bei vermindertem Druck kontinuierlich abdestilliert.

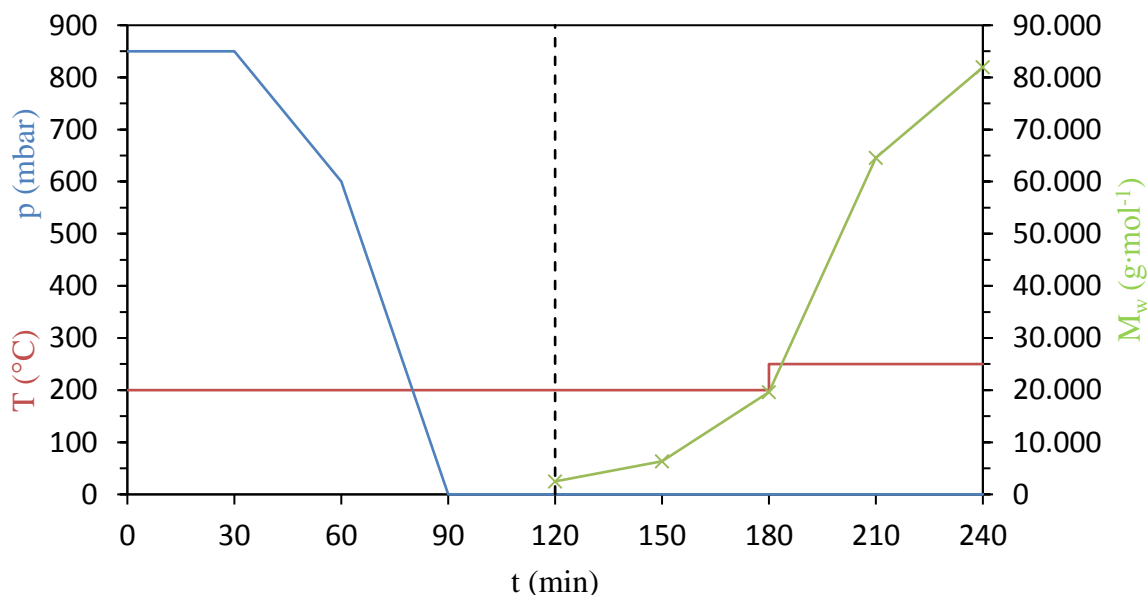


Abbildung 24: Typischer Verlauf einer PBS-Synthese. Der Verlauf der Temperatur, des Drucks und der Molmasse (ab 120 min) ist gegen die Zeit aufgetragen. Die Katalysatorzugabe erfolgte nach 120 min und ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Zur Entwicklung geeigneter Reaktionsführungen für die Synthesen der fünf Homopolyester und der Wahl des Katalysators wurde die Synthese des Polybutylensuccinats als Grundlage genutzt und wird hier ausführlich besprochen. In der Literatur angegebene Syntheserouten dienten als Ausgangspunkte der Arbeiten.^[98,151]

Ein typischer Reaktionsverlauf für PBS ist in Abbildung 24 dargestellt. In den ersten 30 min verläuft die Reaktion bei 200 °C unter Stickstoff. Danach wird der Druck innerhalb von 60 min auf einen Wert von <1 mbar reduziert, um das Abdestillieren von Wasser zu begünstigen. Vor der Zugabe des hydrolyseempfindlichen Tetra-*n*-butyltitanats (TBT) als Katalysator wird der Druck von <1 mbar für 30 min gehalten, um trockene Bedingungen zu schaffen. Nach der Zugabe des Katalysators werden kontinuierlich Proben entnommen. Der zweite Teil der Synthese wird unter Hochvakuum durchgeführt. Die Temperatur wird für jeweils eine Stunde bei 200 °C und anschließend bei 250 °C gehalten. Die Temperaturerhöhung auf 250 °C führt zu einem sprunghaften Anstieg des M_w , wie in Abbildung 24 zu erkennen ist.

Die Analytik des aufgefundenen Destillats kann zur Beurteilung des Syntheserfolgs herangezogen werden. Zur Analyse wurde die HPLC verwendet. Die Methode bietet sich besonders für wässrige Proben an, die gaschromatographisch nur schwer zu analysieren sind. Die Aussagekraft der Analytik und Bilanzierung des Destillats darf nur als grober Richtwert angesehen werden, da es nicht möglich ist, sämtliches Destillat aus der Reaktionsapparatur aufzufangen. Die Ergebnisse der Destillatanalytik zur Synthese aus Abbildung 24 sind in Abbildung 25 dargestellt.

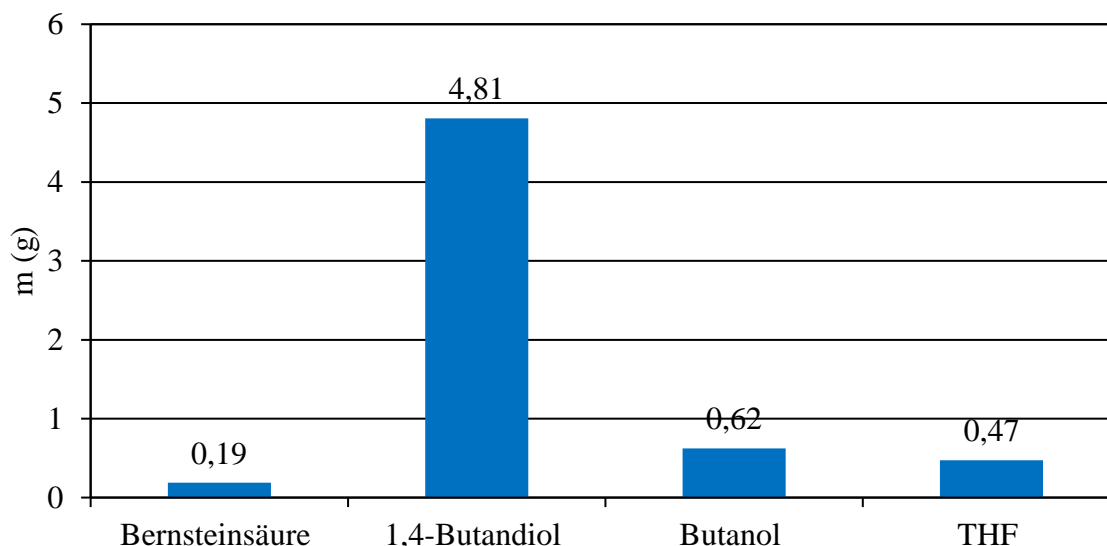


Abbildung 25: HPLC Destillatanalytik der PBS Synthese aus Abbildung 24.

Neben den Edukten konnte Tetrahydrofuran (THF) und Butanol als Nebenprodukte nachgewiesen werden. Butanol stammt vom TBT und wurde durch den Austausch der Liganden oder durch die Hydrolyse des TBTs freigesetzt. Die nachgewiesene Menge von 0,62 g ($8,4 \times 10^{-3}$ mol) Butanol entspricht 26,0 % der Liganden des eingesetzten Katalysators. Die Anfälligkeit von Alkyltitanaten für Hydrolyse ist bekannt, die Auswirkung auf die Reaktivität wird kontrovers in der Literatur diskutiert.^[28,31,256–258] Neben der Hydrolyse wird

der Austausch der Liganden sowie ein Einbau von Alkyltitanaten in die PBS-Ketten als Ursache für das Entstehen von Butanol in der Literatur vorgeschlagen.^[31,256,259] Aufgrund der komplexen Mechanismen lässt der Nachweis des Butanols keine einfachen Rückschlüsse für Auswirkungen auf die Reaktion zu.

Das nachgewiesene THF entsteht durch die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol, bei der die Bernsteinsäure wie auch das TBT als Katalysatoren wirken können.^[260,261] Durch die Bildung von THF wird der Reaktion 1,4-Butandiol als Edukt entzogen, was bei der Bemaßung des Überschusses berücksichtigt werden muss. Die hier entstandene Menge an THF von 0,47 g ($6,5 \times 10^{-3}$ mol) entspricht 0,59 g 1,4-Butandiol und ist im Vergleich zum Überschuss an Diol von 7,2 g (0,08 mol) vernachlässigbar.

Bernsteinsäure sublimiert insbesondere in der zweiten Phase der Reaktion als Bernsteinsäureanhydrid in die Gasphase und wird im Destillat aufgefangen. In Gegenwart des im Destillat enthaltenen Wassers wird das Anhydrid zu Bernsteinsäure hydrolysiert, die nachgewiesen wurde.

Durch die Auswertung des gesamten Destillats kann indirekt auf die entstandene Wassermenge und somit den Umsatz geschlossen werden. Die Auswertung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Zusammenfassung des Destillats der PBS-Synthese aus Abbildung 24 zur Berechnung des Umsatzes und der Vergleich des Ergebnisses mit der Bestimmung durch Titration.

Stoff	m (g)
Bernsteinsäure	0,19
1,4-Butandiol	4,81
Butanol	0,62
THF	0,47
Destillat gesamt	33,07
Wasser	26,98
Theoretische Menge Wasser für 100 % Umsatz	28,65
Umsatz (HPLC)	94,2 %
Umsatz (Titration)	99,2 %

Durch die bereits angesprochenen Schwächen der Destillatanalytik kann der ermittelte Umsatz von 94,2 % nur als grober Richtwert angesehen werden. Durch Titration der Säureendgruppen wurde für diese Synthese ein Umsatz von 99,2 % ermittelt, was dem Erwartungswert deutlich besser entspricht.

Als Katalysator wurde das hochaktive TBT verwendet. In vergleichenden Studien wurde die gute Eignung für die PBS Synthese belegt.^[258,262] Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuche verdeutlichen den starken Einfluss des Titankatalysators auf den Reaktionsverlauf.

Tabelle 3: Einfluss des Katalysators bei der PBS Synthese. Reaktionen mit vier Stunden Reaktionszeit wurden mit identischen Syntheserouten durchgeführt, η_0 bei 150 °C.

Versuch	Polyester	Katalysator	Reaktionszeit (h)	M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	η_0 (Pa·s)
1	PBS	-	4	11.000	4.000	0,45
2	PBS	-	19	23.500	8.500	3,45
3	PBS	<i>p</i> -TsOH	4	27.500	11.000	7,33
4	PBS	TBT	4	82.000	25.000	323,9

Die Versuche wurden bis auf Versuch 2 mit einer identischen Syntheseroute durchgeführt, wie sie in Abbildung 24 dargestellt ist. Ohne Katalysator wird nach vier Stunden Reaktionszeit ein M_w von $11.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Mit 19 h Reaktionszeit steigt die Molmasse auf ein M_w von $23.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ an. Für diesen Versuch wurde die Syntheseroute dahingehend angepasst, dass nach 120 min der Druck und die Temperatur für 16 h statt einer Stunde gehalten wurden. Mit Ausnahme dieser Anpassung entspricht die Synthese der in Abbildung 24 dargestellten. Die deutliche Verlängerung der Reaktionszeit führt zu einer ungefähren Verdoppelung des M_w . Höhere Molmassen sind autokatalytisch nicht zugänglich. Die Abnahme der katalytisch wirkenden Säuregruppen durch den fortschreitenden Molmassenaufbau limitiert die maximal erreichbaren Molmassen.

Für Versuch 3 wurde *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH) als Katalysator verwendet. *P*-TsOH ist in der Literatur als Katalysator für Polykondensationen bekannt und wird z.B. für Itaconsäure-Polyester verwendet.^[263–267] Es wurde eine Menge von 0,5 mol% mit Bezug auf die Bernsteinsäure gemäß Literaturwerten gewählt.^[263–267] Der Vergleich der Ergebnisse für Versuch 1 und Versuch 3 zeigt, dass unter Verwendung von *p*-TsOH die Molmassen sich ungefähr verdoppeln. Deutlich effektiver ist TBT. Mit 0,1 mol% TBT verachtfacht sich der M_w im Vergleich zu Versuch 1.

Aufgrund der hier überprüften und darüber hinaus in der Literatur dargelegten guten Eignung von TBT wurde dieses für alle folgenden Synthesen verwendet.^[258,262]

5.2 SYNTHESE DER HOMOPOLYESTER DER BERNSTEINSÄURE

Es wurden PBS, P1,3PS, P1,2PS, P2,3BS und PES synthetisiert. Hauptsächliches Ziel der Synthesearbeiten war es, Syntheserouten zu entwickeln, um gezielt Homopolyester für weitere Arbeiten herzustellen. Gleichzeitig wurde versucht, die Reaktivitäten der Homopolyester abzuschätzen. Um die Reaktivitäten miteinander vergleichen zu können, wurden die in Tabelle 5 dargestellten Synthesen mit identischen Reaktionszeiten durchgeführt. Die Temperaturprofile wurden für das P1,2PS und PES angepasst. In der Anfangsphase der Reaktion wird eine geringere Temperatur verwendet, um einen übermäßigen Verlust der Diole zu vermeiden. Die jeweiligen Temperaturprofile sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Anpassung der Temperaturprofile.

Versuch	Polyester	Zeitraum (h)	T (°C)
4	PBS	0-3	200
		3-4	250
5	P2,3BS	0-3	200
		3-4	250
6	P1,3PS	0-3	200
		3-4	250
7	P1,2PS	0-1,5	170
		1,5-3	200
		3-4	250
8	PES	0-3	180
		3-4	250

Tabelle 5: Synthesen von PBS, P2,3BS, P1,3PS, P1,2PS und PES, η_0 bei 150 °C.

Versuch	Polyester	Reaktionszeit (h)	M_w (g·mol ⁻¹)	M_n (g·mol ⁻¹)	η_0 (Pa·s)
4	PBS	4	82.000	25.000	323,9
5	P2,3BS	4	4.000	2.000	0,14
6	P1,3PS	4	58.000	22.000	79,23
7	P1,2PS	4	13.500	5.500	0,60
8	PES	4	16.500	6.000	1,02

Die in Tabelle 5 dargestellten Molmassen zeigen, dass für PBS nach vier Stunden ein M_w von 82.000 g·mol⁻¹ erreicht wird. Das P1,3PS erreicht bei gleichen Reaktionsbedingungen einen ebenfalls vergleichsweise hohen M_w von 58.000 g·mol⁻¹. P1,2PS und PES erreichen nach vier Stunden eine eher geringe Molmasse von 13.500 g·mol⁻¹ und 16.500 g·mol⁻¹. Allerdings ist der direkte Vergleich hier besonders schwierig, da die Temperaturprofile angepasst wurden. Mit dem Standardprofil wird in den frühen Phasen der Reaktionen zu viel Diol entfernt, was durch die Analyse des Destillats nachgewiesen wurde. Die Bildung der hochsiedenden Oligomere scheint bei P1,2PS und PES langsamer abzulaufen als bei den übrigen Polyestern.

P2,3BS reagiert bei einer Reaktionszeit von vier Stunden kaum. Es wird ein M_w von $4.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht.

Generell ist es schwierig, aufgrund der diskutierten Ergebnisse die Reaktivitäten zu vergleichen, da das verwendete Reaktionsprofil auf PBS abgestimmt ist. Gleichwohl zeigen die Versuche, dass Anpassungen der PBS-Syntheseroute für die weiteren Polyester nötig sind. Zur Maximierung der Molmassen wurden die Reaktionszeiten und Temperaturprofile (vgl. 8.1) für die einzelnen Polyester angepasst. Die Reaktionszeiten wurden entsprechend der Reaktivitäten verlängert und die Temperaturprofile so verändert, dass in der frühen Phase der Reaktion möglichst wenige Monomere abdestilliert werden. Die hierdurch maximal erreichten Molmassen und Viskositäten sind in Tabelle 6 zusammen mit den Reaktionszeiten angegeben.

Tabelle 6: Maximal erreichte Molmassen für die Homopolyester mit optimierten Syntheserouten, η_0 bei 150°C .

Versuch	Polyester	Reaktionszeit (h)	$M_w (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_n (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\eta_0 (\text{Pa}\cdot\text{s})$
4	PBS	4	82.000	25.000	323,91
9	P2,3BS	18	18.000	7.000	0,92
6	P1,3PS	4	58.000	22.000	79,23
10	P1,3PS	20	54.000	16.500	40,80
11	P1,2PS	20,5	48.500	16.000	16,19
12	PES	30	65.500	16.500	195,16

Für PBS ist die hier maximal erreichbare Molmasse ein M_w von $82.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Eine Verlängerung der Reaktionszeit hat kaum positiven Einfluss, da aufgrund der hohen Viskositäten bereits nach vier Stunden keine ausreichende Durchmischung gewährleistet wird. Eine Anpassung der Apparatur wäre nötig, um höhere Molmassen zu synthetisieren. Hochviskoses PBS ist für eine Anwendung im Bereich der Schmelzklebstoffe nicht geeignet, weswegen diese Möglichkeit nicht verfolgt wurde. P1,3PS wurde in vier Stunden mit einem M_w von $58.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ synthetisiert. Längere Reaktionszeiten führen zu keiner Steigerung der Molmassen. Nach 20 h Reaktionszeit wird ein M_w von $54.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Die deutlich längere Reaktionszeit hat sogar zu einer Verminderung der Molmassen geführt, die vermutlich durch thermische Abbaureaktionen zustande kommen. P2,3BS baut mit Abstand am wenigsten Molmasse auf. Mit einer Reaktionszeit von 18 h ist ein M_w von $18.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreichbar. Mit PES wurde mit sehr langen Reaktionszeiten von 30 h ein vergleichsweise hoher M_w von $65.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse verhält sich die Reaktivität entsprechend:



Die linearen Diolen 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol und das Ethylenglycol werden mit abnehmender Länge zunehmend unreaktiv. Diese Beobachtung lässt sich unter anderem auf sterische Effekte zurückführen. Mit Ethylenglycol, 1,2-Propandiol und 2,3-Butandiol wird jeweils ein Polyester mit einem C2 Segment zwischen den Estergruppen hergestellt. Mit 1,2-Propandiol wird zusätzlich eine Methylgruppe und mit 2,3-Butandiol werden zwei Methylgruppen als Reste eingeführt. Zwischen 1,2-Propandiol und Ethylenglycol lassen sich hier keine großen Unterschiede in der Reaktivität ausmachen, was vermutlich darauf

zurückzuführen ist, dass beim 1,2-Propandiol nur eine OH-Gruppe durch den Methylrest sterisch gehindert ist. Werden beide OH-Gruppen durch ein Methylrest sterisch gehindert, wie im Falle des 2,3-Butandiols, fällt die Reaktivität deutlich ab. Die hier festgestellten Reaktivitäten decken sich mit Untersuchungen zur mathematischen Modellierung der Polykondensationsreaktionen des PBS, P1,3PS und PES. In der Studie konnte ermittelt werden, dass die Veresterungsrate in Abhängigkeit von der Diol-Komponenten in der Reihenfolge 1,4-Butandiol > 1,3-Propandiol > Ethylenglycol abnimmt.^[133]

5.3 CHARAKTERISIERUNG DER HOMOPOLYESTER

Die Charakterisierung der fünf Homopolyester leistet einen wichtigen Beitrag zu deren Verständnis. Gleichzeitig sind die Ergebnisse die Grundlage zur Bewertung der Anwendbarkeit in Schmelzklebstoffen. Mittels DSC wurde, sofern vorhanden, der Schmelzpunkt (T_m), die Kristallisationstemperatur (T_c), die Kaltkristallisationstemperatur (T_{cc}) und, mit Ausnahme von PBS, der Glasübergangspunkt (T_g) bestimmt. Rheologische Messungen wurden verwendet, um die Ruhescherviskosität (η_0) zu ermitteln, die mit den Molmassen in Beziehung gesetzt wurden. Aus den Ruhescherviskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die Aktivierungsenergie des Fließens für unterschiedliche Molmassen berechnet. Die Methoden der Charakterisierungen werden für das PBS im Folgenden beispielhaft ausführlich dargestellt und diskutiert, während für die weiteren Homopolyester die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse im Vordergrund stehen. Abschließend werden die Homopolyester vergleichend betrachtet, um die Anwendbarkeit für Schmelzklebstoffe herauszuarbeiten.

5.3.1 POLYBUTYLENSUCCINAT

Die thermischen Eigenschaften des Polybutylensuccinats wurden mittels DSC und DMA bestimmt. Für ein mittelmolekulares PBS ist die DSC-Kurve in Abbildung 26 beispielhaft dargestellt.

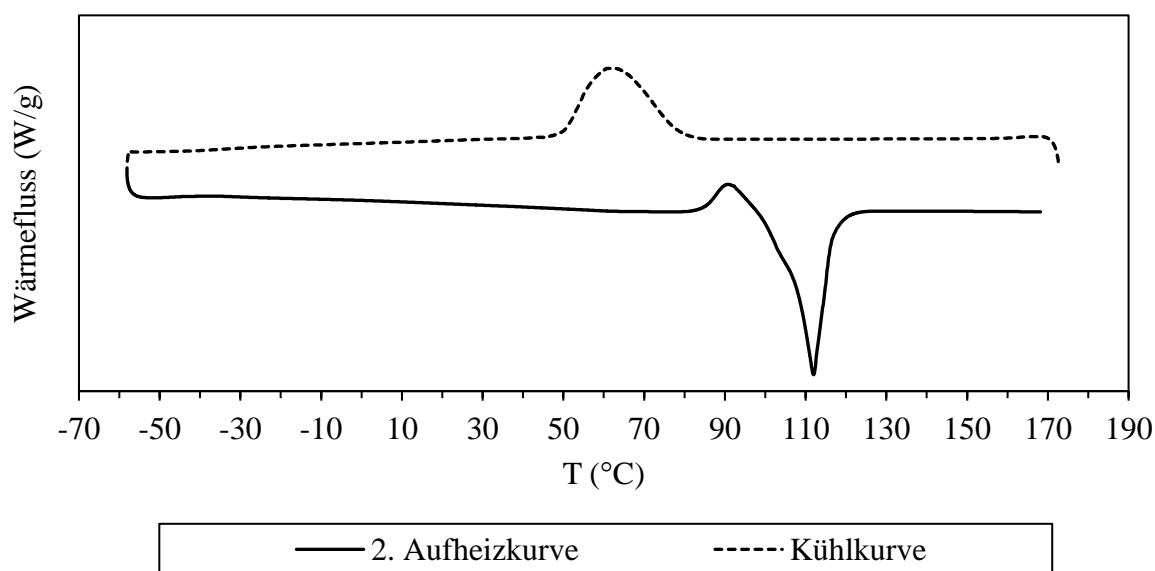


Abbildung 26: DSC Thermogram von PBS. M_w : 48.000 g·mol⁻¹, M_n : 19.500 g·mol⁻¹.

PBS zeigt einen Schmelzpeak im Bereich von 113 °C. Dem Schmelzpeak geht ein exothermer Peak voraus, der durch Kaltkristallisation verursacht wird und in den endothermen Schmelzpeak übergeht.

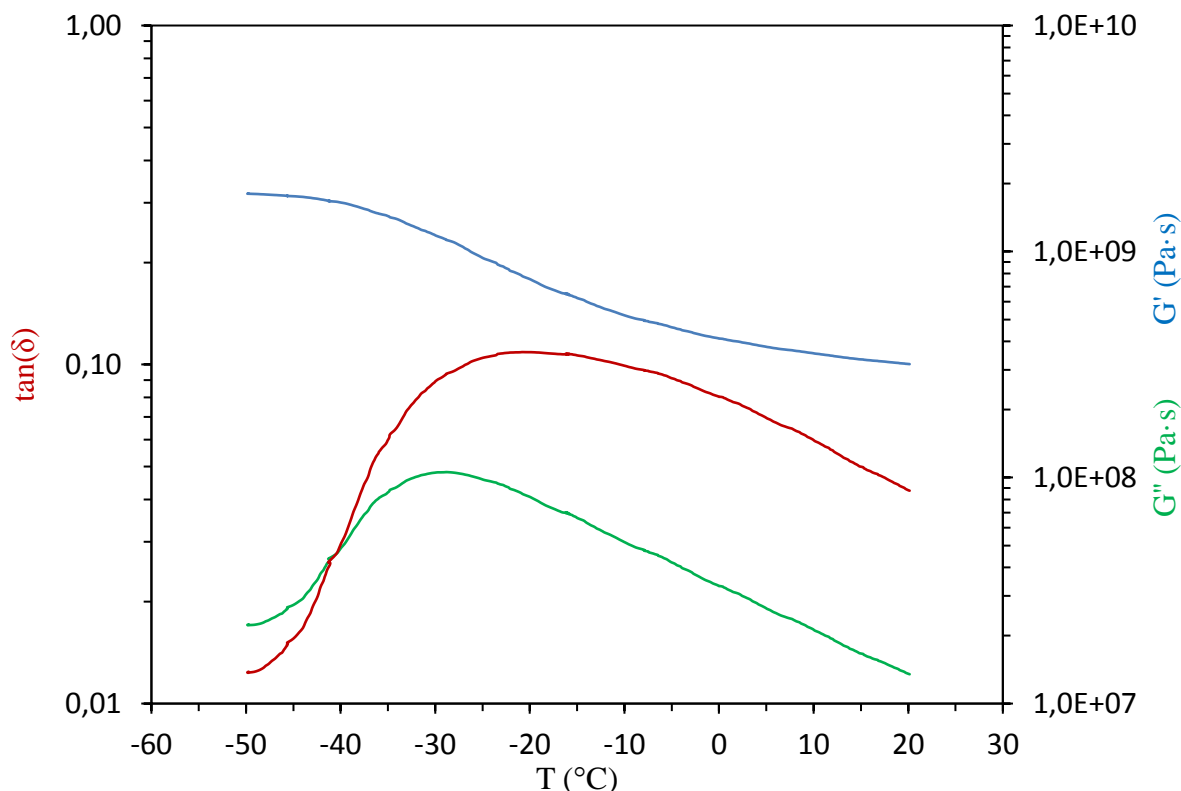


Abbildung 27: DMA Messung von PBS. M_w : 48.000 g·mol⁻¹, M_n : 19.500 g·mol⁻¹.

In der Kühlkurve ist im Bereich von ca. 60 °C der exotherme Peak der Kristallisation zu sehen. Der T_g liegt bei ca. -30 °C, ist mit DSC Messungen aber kaum zu detektieren und auch in Abbildung 26 nicht sichtbar. Für PBS wurde der T_g mittels DMA Messungen bestimmt. Die DMA Messung für das mittelmolekulare PBS ist in Abbildung 27 dargestellt. Als T_g wird das Peak Maximum von G'' ausgewertet, da dieser Wert in der Regel gut mit den mittels DSC bestimmten Wert übereinstimmt.^[245] Zur Festlegung der Stoffkonstanten T_m , T_c und T_{cc} wurden PBS-Proben im Bereich eines M_w von 19.500 bis 82.000 g·mol⁻¹ und einem PDI zwischen 2,3 und 2,7 gemittelt. Zur Ermittlung des Glasübergangspunktes wurden DMA Messungen von Proben im Bereich eines M_w von 28.500 g·mol⁻¹ bis 82.000 g·mol⁻¹ und einem PDI zwischen 2,4 und 3,2 gemittelt. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: T_m , T_c , T_{cc} und T_g von PBS. Gemittelte Werte.

PBS	
T_m (°C)	112,9
T_c (°C)	66,1
T_{cc} (°C)	93,7
T_g (°C)	-28,5

Eine signifikante Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften in Tabelle 7 von der Molmasse des PBS konnte nicht festgestellt werden. Der untersuchte Molmassenbereich ist vermutlich zu klein, um Auswirkungen der Kettenlängen abzubilden. Aus der Literatur ist bekannt, dass der T_m und T_c eine Abhängigkeit von den Molmassen aufweist. Gemäß Jin *et al.* bildet sich im

Bereich mittlerer Molmassen ($33.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ein Maximum von $114,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für T_m und $79,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für den T_c aus. Zunehmende bzw. abnehmende Molmassen führen zu einer leichten Verminderung der Werte.^[268] Generell sind in der Literatur Werte für T_m zwischen 112 und $116 \text{ }^{\circ}\text{C}$, für T_c zwischen 64 und $74 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und T_g zwischen -32 und $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu finden.^[100,258,259,269] Die Schwankungen sind auf unterschiedliche Messbedingungen sowie verschiedene Molekulargewichtsverteilungen des Polybutylensuccinats zurückzuführen.

Die hier ermittelten Werte liegen mit Ausnahme des Glasübergangspunkt im Bereich der Literaturwerte. Bei den Werten für den T_g muss berücksichtigt werden, dass hier die DMA zur Bestimmung genutzt wurde und in der Literatur häufig DSC Messungen verwendet wurden. Der T_g ist darüber hinaus stark von der Messmethode abhängig, wodurch keine direkte Vergleichbarkeit gegeben ist.

Während die thermischen Eigenschaften des Polybutylensuccinats bereits weitestgehend in der Literatur bekannt sind, ist die Datenlage für das rheologische Verhalten schlechter. Die hier untersuchten niedermolekularen Qualitäten wurden bisher nur von Garin *et al.* charakterisiert.^[102]

Das Fließverhalten der im Rahmen dieser Arbeiten hergestellten PBS Polymere ist in Abhängigkeit von der Scherrate und der gewichtsgemittelten Molmasse in Abbildung 28 dargestellt.

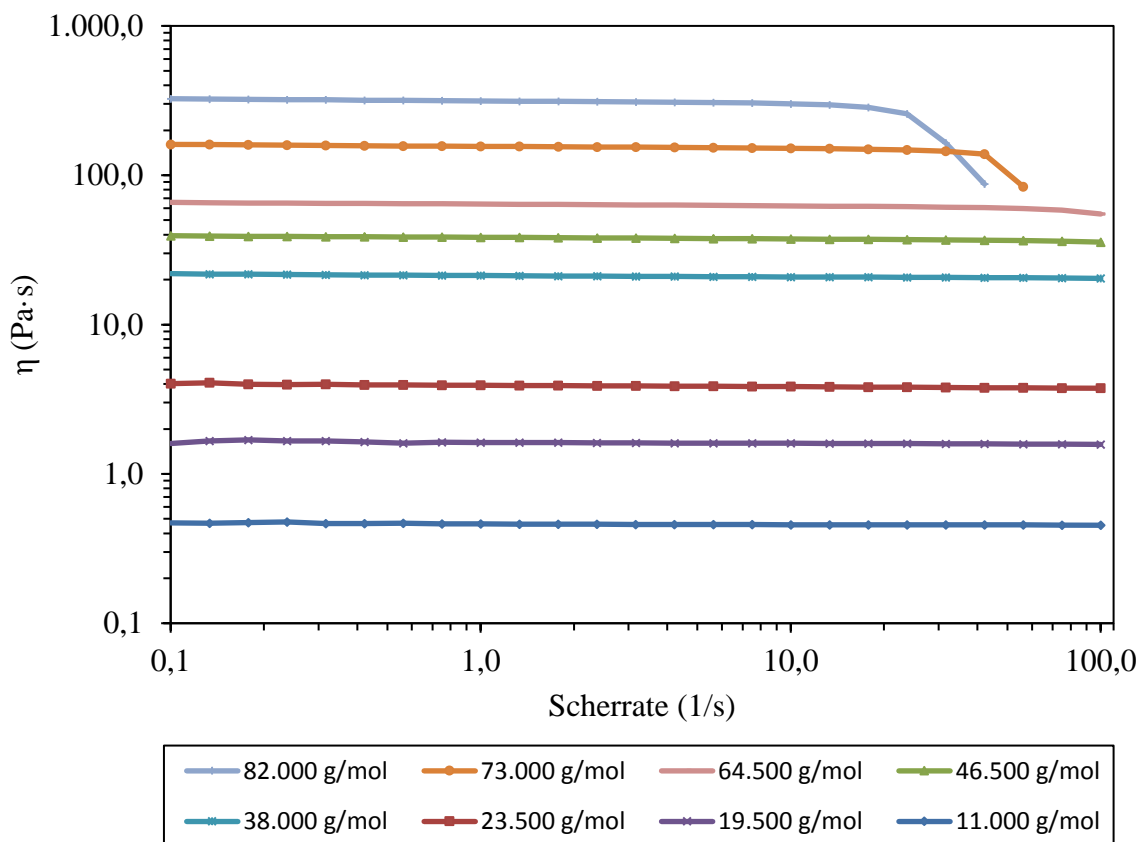


Abbildung 28: Fließkurven von des PBS mit verschiedenen Molmassenverteilungen. Gemessen bei $150,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Molmassen als M_w .

PBS hat in einem Scherratenbereich von 0,1 bis 100,0 s⁻¹ ein konstantes Fließverhalten. Ein Einfluss der Molmasse auf das Fließverhalten kann nicht festgestellt werden. Der Abfall der Viskosität bei hohen Scherraten, wie er für ein M_w von 73.000 und 82.000 g·mol⁻¹ zu beobachten ist, geht auf ein Herausfließen des Polymers aus dem Messspalt zurück.

Der Literatur kann entnommen werden, dass sich mit steigender Molmasse das Fließverhalten zunehmend vom newtonischen unterscheidet und ein scherverdünnender Effekt einsetzt.^[102] Der Effekt kann hier aufgrund der vergleichsweise niedrigen Molmassen nicht beobachtet werden.

Die durch Fließkurven ermittelten η_0 stehen gemäß:

$$\eta_0 = K \cdot M_w^\alpha \quad (15)$$

in Beziehung zur Molmasse. Der Exponent α hat der Theorie folgend einen Wert von 1 für unverschlaufte Polymere und einen Wert von 3,4 für verschlaufte Polymere. Der Ansatz kann genutzt werden, um ausgehend von bekannten Molmassen oder Viskositäten, den entsprechend anderen Wert zu berechnen. Die Auftragung der Molmassen gegen die Viskositäten für PBS ist in Abbildung 29 dargestellt.

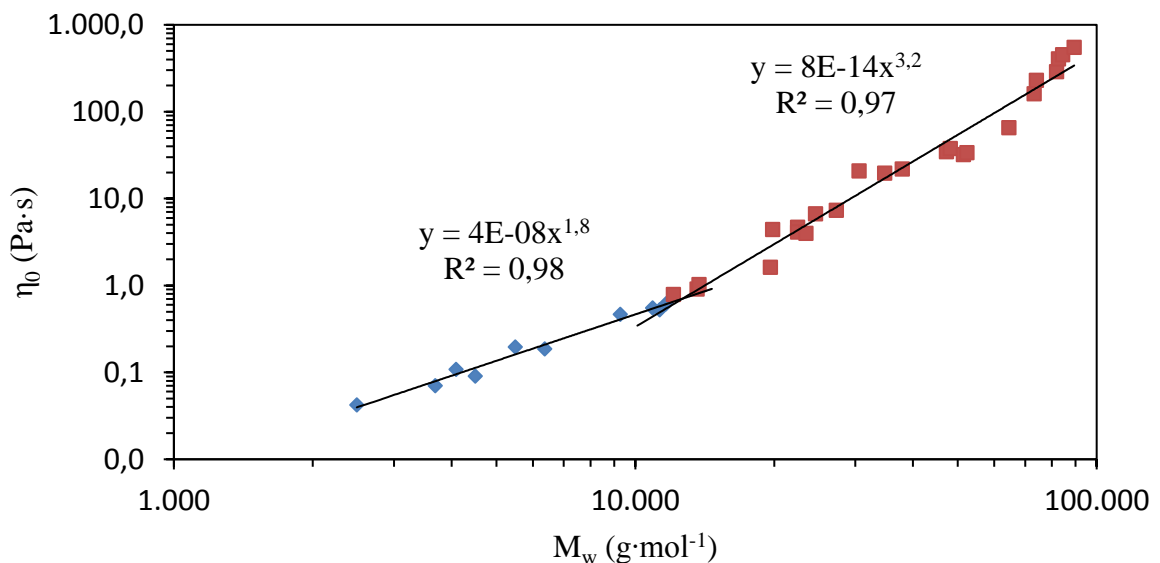


Abbildung 29: Auftragung der Viskosität über M_w für PBS, η_0 bei 150 °C.

Die Auftragung zeigt, dass sich zwei Domänen ausbilden. Der Bereich der unverschlaufen niedermolekularen Polymere liegt zwischen 2.500 und 11.500 g·mol⁻¹. Die durch diesen Bereich gefittete Regressionsgerade hat eine Steigung von 1,8. Der Wert für α unterscheidet sich deutlich von den theoretischen Wert von 1. Die niedermolekularen PBS-Polymere sind aufgrund des hohen Restgehalts an Monomeren schwer zu analysieren, was zu dieser deutlichen Abweichung führt. Der Bereich der verschlaufen Polymere liegt zwischen 12.000 und 89.500 g·mol⁻¹. Es wird ein α von 3,2 erhalten. Die Steigung entspricht ebenfalls nicht ganz der Theorie, ist aber nahe am theoretischen Wert von 3,4. Aus dem Schnittpunkt der gefitteten Regressionsgeraden wurde die kritische Molmasse M_c, ab der Verschlaufungen auftreten, bei 12.500 g·mol⁻¹ bestimmt. In der Literatur finden sich Steigungen für PBS von

$n = 1,4$ bzw. $n = 3,3$ und ein M_c von $16.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[102] Die Abweichung von der Theorie im niedermolekularen Bereich zeigt sich auch hier. Die Molmasse für M_c ist höher, allerdings wurden deutlich weniger Datenpunkte zur Erstellung der Beziehung verwendet. Die kritischen Molmassen M_c für Polymilchsäure und Poly- ϵ -Caprolacton als vergleichbare aliphatische Polyester liegen im Bereich von 9.000 bis 16.000 bzw. 7.800 bis $16.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, was sich im Bereich des hier für PBS ermittelten M_c von $12.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ befindet.^[270–274]

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur wurde genutzt, um die Aktivierungsenergie des Fließens (E_a) gemäß dem Arrhenius Ansatz:

$$\eta_0(T) = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (16)$$

zu bestimmen. Eine Auftragung der Viskosität gegen $1/T$ ist für PBS in Abbildung 30 wiedergegeben.

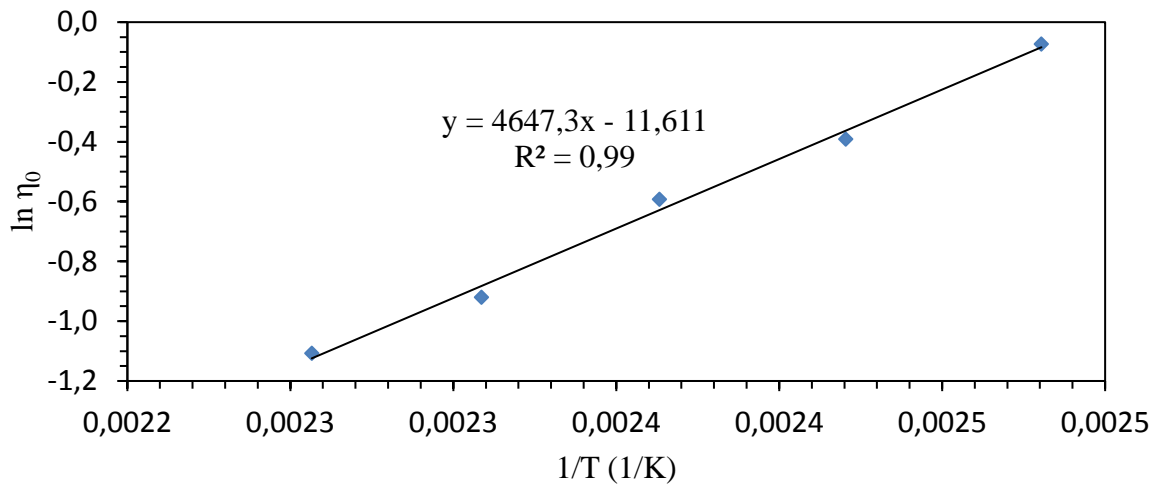


Abbildung 30: Auftragung der Viskosität über die reziproke Temperatur für PBS. M_w : $11.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, M_n : $5.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, η_0 bei 150°C .

Aus der Steigung der Regressionsgerade wurde gemäß dem Arrhenius Ansatz (16) E_a berechnet. Die für verschiedene Molmassen von PBS berechneten E_a Werte sind in Abbildung 31 gegen M_w aufgetragen.

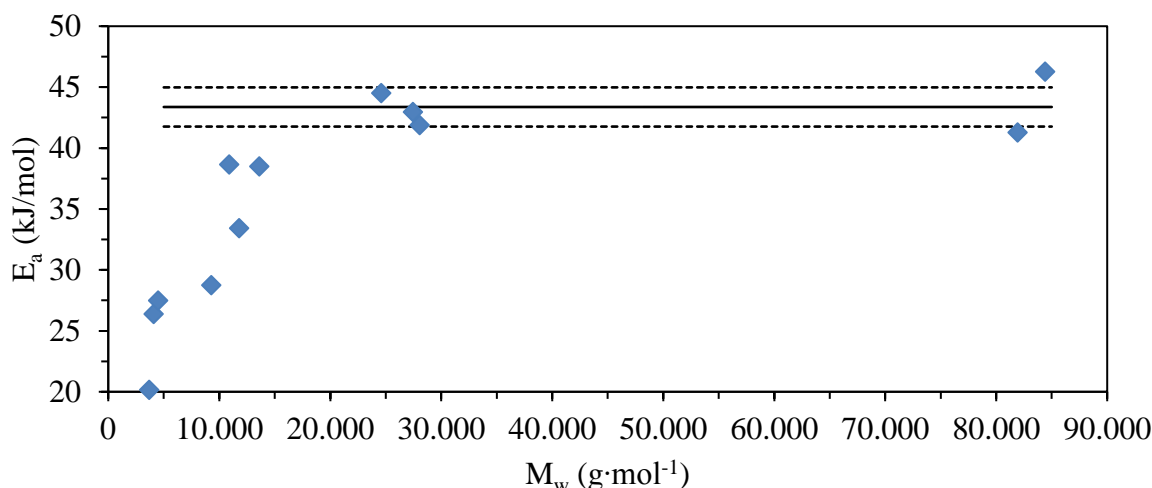


Abbildung 31: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für PBS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $24.500 < M_w < 46.500$ g·mol⁻¹.

E_a strebt mit zunehmender Molmasse einem Plateauwert entgegen. Sobald Verschlaufungen auftreten, wird E_a zunehmend unabhängig von der Molmasse. Die Aktivierungsenergien liegen im Plateau-Bereich zwischen 42 und 46 kJ/mol. Die gemittelte Aktivierungsenergie im Plateau-Bereich, dargestellt durch die schwarze Linie, liegt bei $43,4 \pm 1,6$ kJ/mol. Die Literaturwerte für E_a mit $45,02 \pm 3,09$ kJ/mol im Plateau-Bereich und 42 kJ/mol für ein hochmolekulares PBS liegen im Bereich des hier bestimmten Wertes.^[102,275]

5.3.2 POLY-2,3-BUTYLENSUCCINAT

P2,3BS ist in der Literatur weitestgehend unbekannt und wird hier erstmalig näher betrachtet. Die Charakterisierung ist im Folgenden dargestellt.

Die thermischen Eigenschaften des P2,3BS wurden mittels DSC charakterisiert. In Abbildung 32 sind die DSC Kurven für drei Molmassen abgebildet. P2,3BS weist aufgrund seines amorphen Charakters nur einen T_g auf.

Abbildung 32 kann entnommen werden, dass der T_g deutlich von der Molmasse abhängig ist. Mit einem M_w von 1.500 g·mol⁻¹ liegt der T_g bei $-8,3$ °C, mit einem M_w von 6.000 g·mol⁻¹ bei $1,7$ °C und mit einem M_w von 18.000 g·mol⁻¹ bei $8,4$ °C. Dass der T_g mit zunehmender Molmasse ansteigt, ist bekannt und geht auf die zunehmende Energie zurück, die nötig ist, um die Molekülstruktur in Bewegung zu versetzen.^[245] Hinzu kommt, dass die Restmonomere im Polymer, insbesondere bei den niedrigen Molmassen, als Weichmacher wirken und den T_g herab setzen. Der Abfall der Basislinie bei den Proben mit 6.000 und 1.500 g·mol⁻¹ geht vermutlich auf ein Verdampfen von niedermolekularen Anteilen zurück. Diese Vermutung konnte dadurch bestätigt werden, dass ein Druckaufbau in den hermetisch verschlossenen Tiegeln beobachtet wurde.

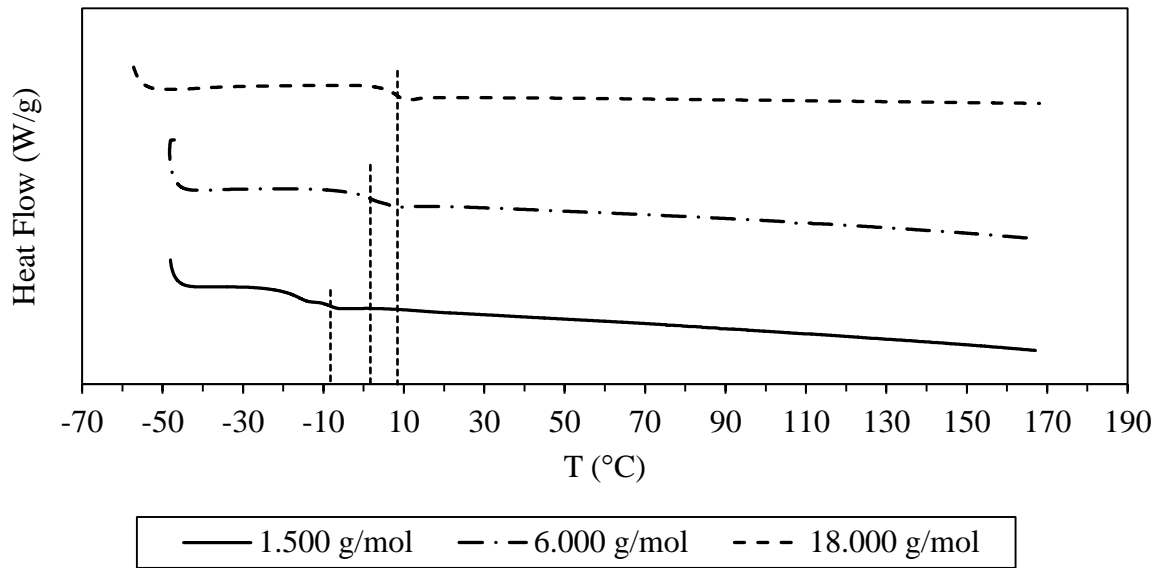


Abbildung 32: DSC Thermogram von P2,3BS mit drei verschiedenen Molmassen, zweite Aufheizkurve dargestellt, vertikale gestrichelte Linien markieren die Glasübergangspunkte, Molmassen als M_w .

Das von der Scherrate abhängige Fließverhalten wurde durch Fließkurven untersucht. Fließkurven für drei Viskositäten des P2,3BS sind in Abbildung 33 dargestellt.

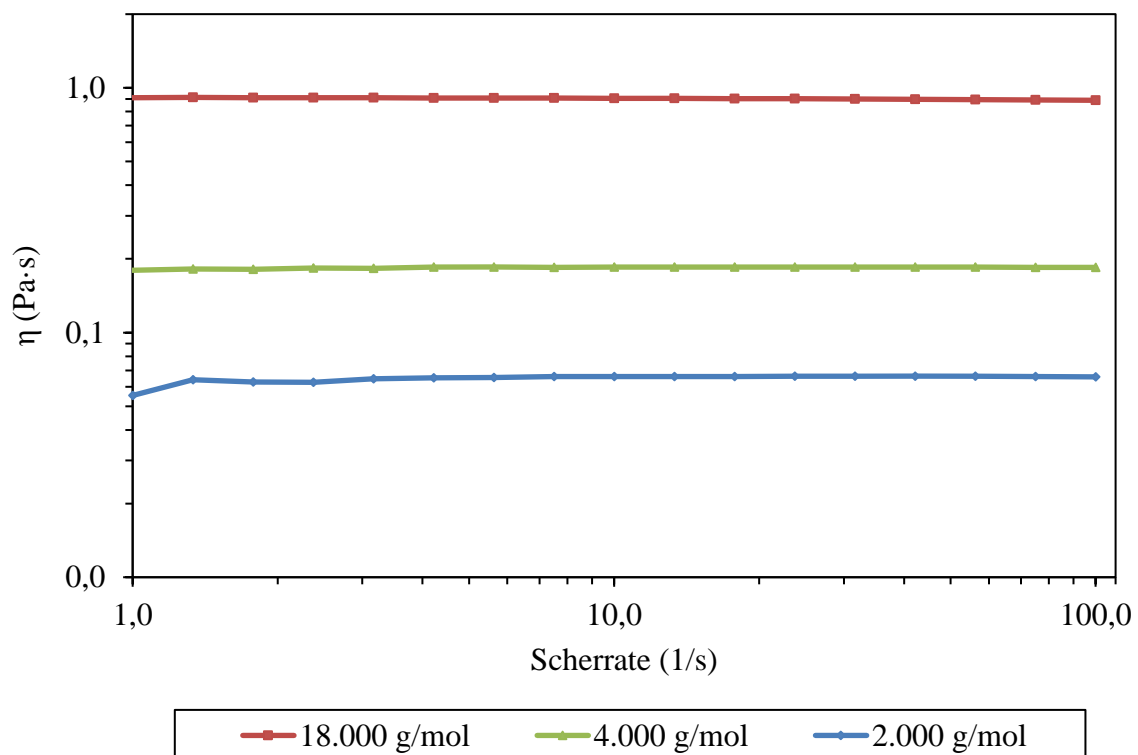


Abbildung 33: Fließkurven von P2,3BS, gemessen bei 150,0 °C, Molmassen als M_w .

Für alle drei Viskositäten wird ein konstantes Fließverhalten im Bereich von 1,0 bis 100,0 s⁻¹ beobachtet. Die maximal erreichbare Viskosität beträgt hier ca. 0,9 Pa·s.

Die Auftragung der Ruhescherviskositäten über die Molmassen ist in Abbildung 34 dargestellt und wurde gemäß Formel (15) ausgewertet. Der Übergang zu verschlauften Polymeren kann nicht nachgewiesen werden, da die maximal erreichbaren Molmassen unterhalb von M_c liegen. Im Bereich der unverschlauften Polymere wird eine Steigung von 1,4 erhalten.

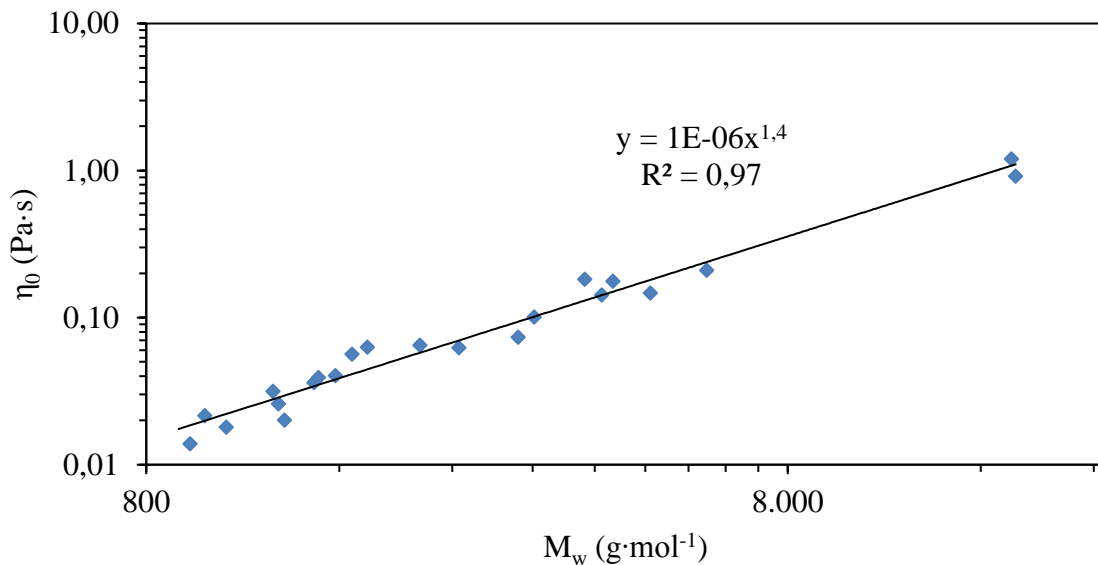


Abbildung 34: Auftragung der Viskosität über die Molmasse M_w für P2,3BS, η_0 bei 150 °C.

Aus den Ruhescherviskositäten bei verschiedenen Temperaturen wurde gemäß Formel (16) E_a berechnet. Die Auftragung von E_a über die massengemittelten Molmassen ist in Abbildung 35 dargestellt.

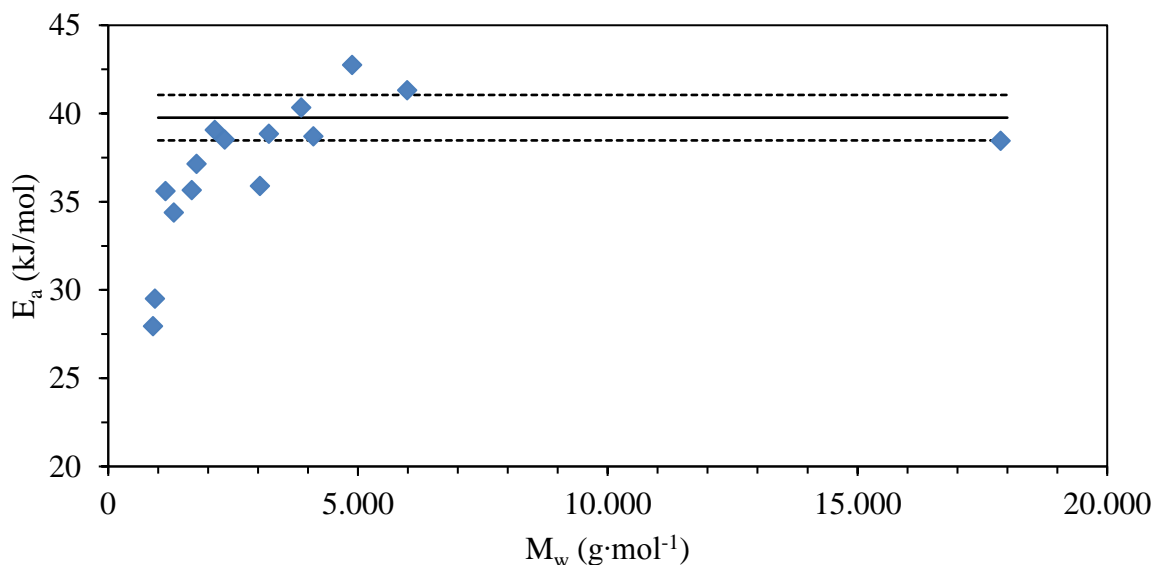


Abbildung 35: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P2,3BS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $2.000 < M_w < 18.000$ g·mol⁻¹, η_0 bei 150 °C.

Der Abbildung kann entnommen werden, dass sich die Aktivierungsenergie des Fließens einem gemittelten Plateau Wert von $39,8 \pm 1,3$ kJ/mol annähert. Der erhaltene Wert ist vergleichbar mit dem E_a Wert für Polycaprolacton mit $40,0 \pm 0,5$ kJ/mol oder Polyethylen mit $39,7 \pm 1,9$ kJ/mol.^[273,276]

5.3.3 POLY-1,3-PROPYLENSUCCINAT

Die Charakterisierung des P1,3PS wird im Folgenden betrachtet und diskutiert. Die DSC Kurve eines mittelmolekularen P1,3PS ist in Abbildung 36 dargestellt.

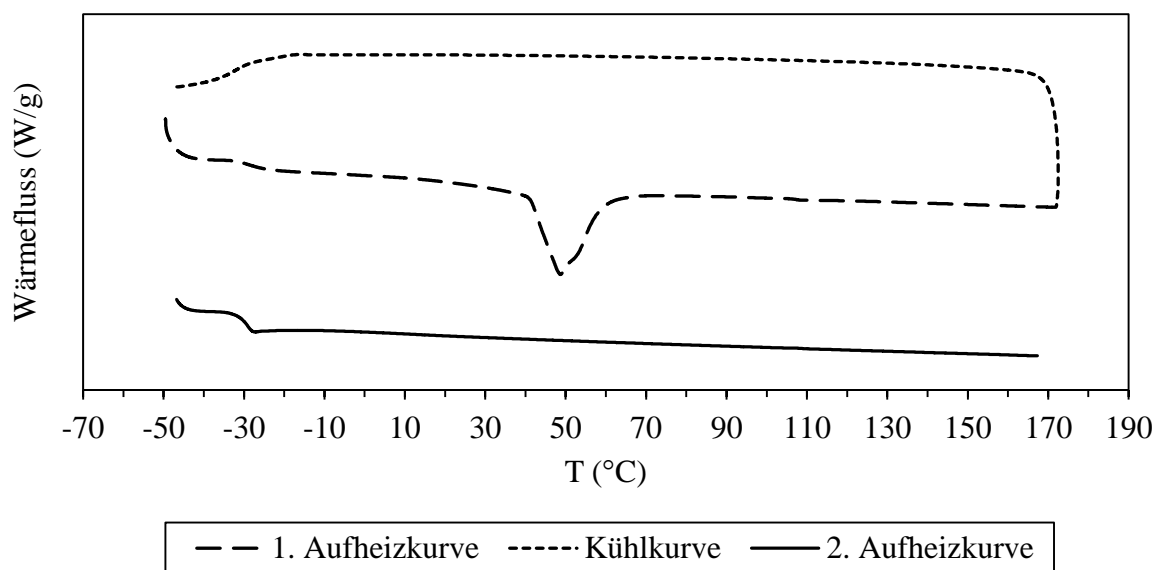


Abbildung 36: : DSC Thermogram von P1,3PS, M_w : 38.500 g·mol⁻¹, M_n : 16.500 g·mol⁻¹.

P1,3PS zeigt während des ersten Aufheizens einen Schmelzpeak im Bereich von 48 °C und einen Glasübergangspunkt bei ca. -30 °C. Da die Kristallisation sehr langsam verläuft, wird während des Kühlvorgangs keine Kristallisation beobachtet. Die zweite Aufheizkurve weist dementsprechend nur einen T_g auf, der durch den jetzt nahezu vollständig amorphen Charakter des Polymers deutlicher ausfällt als beim ersten Aufheizen. Die Auswertung des T_m erfolgte anhand der ersten Aufheizkurve, der T_g wird mittels der zweiten Aufheizkurve bestimmt. Da keine signifikanten Abhängigkeiten der thermischen Parameter von den Molmassen nachgewiesen wurden, wurden Proben mit einem M_w zwischen 11.000 und 74.500 g·mol⁻¹ und einem PDI zwischen 2,31 und 2,80 gemittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: T_m und T_g für P1,3PS, gemittelte Werte.

P1,3PS	
T_m (°C)	47,3
T_g (°C)	-30,7

In der Literatur wird von Ghassemi *et al.* für P1,3PS mit einem M_w von $14.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einen PDI von 3,67 ein T_m von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine T_g von $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben.^[269] Von Bikiaris *et al.* werden Werte für T_m zwischen $50,8$ und $45,4 \text{ }^\circ\text{C}$ und für den T_g zwischen $-31,8$ und $-40,6 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Die Werte beziehen sich auf einen M_w im Bereich von 7.630 bis $32.210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[277]

Die hier ermittelten Werte liegen im Bereich der Literaturwerte. Der von Ghassemi *et al.* angegebene Wert von $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ für den T_g weicht nur wenig von den hier ermittelten $-30,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Der T_m ist um $7,3 \text{ }^\circ\text{C}$ niedriger. Es wurde allerdings nicht angegeben, wie der Wert ausgewertet wurde. Hier wird das Peak-Maximum als T_m angesehen. Wird die Onset-Temperatur ausgewertet, erhält man niedrigere Werte. Der von Bikiaris *et al.* angegebene Bereich des Schmelzpunktes umfasst den hier ermittelten Wert. Der hier bestimmte T_g liegt leicht unterhalb des in der Literaturstelle angegebenen Bereichs. Gerade der T_g ist stark von der Messmethode abhängig und die von Bikiaris *et al.* verwendete Methode weicht von der hier genutzten ab. Nach dem Aufheizen werden die Proben in flüssigen Stickstoff gequencht, während die Proben hier mit 20 K/min abgekühlt werden. Ein direkter Vergleich mit Literaturwerten ist nur bei exakt identischen Methoden möglich.

Die rheologische Charakterisierung des P1,3PS erfolgte über Fließkurven. In Abbildung 37 ist das Fließverhalten von P1,3PS für unterschiedliche Molmassen dargestellt.

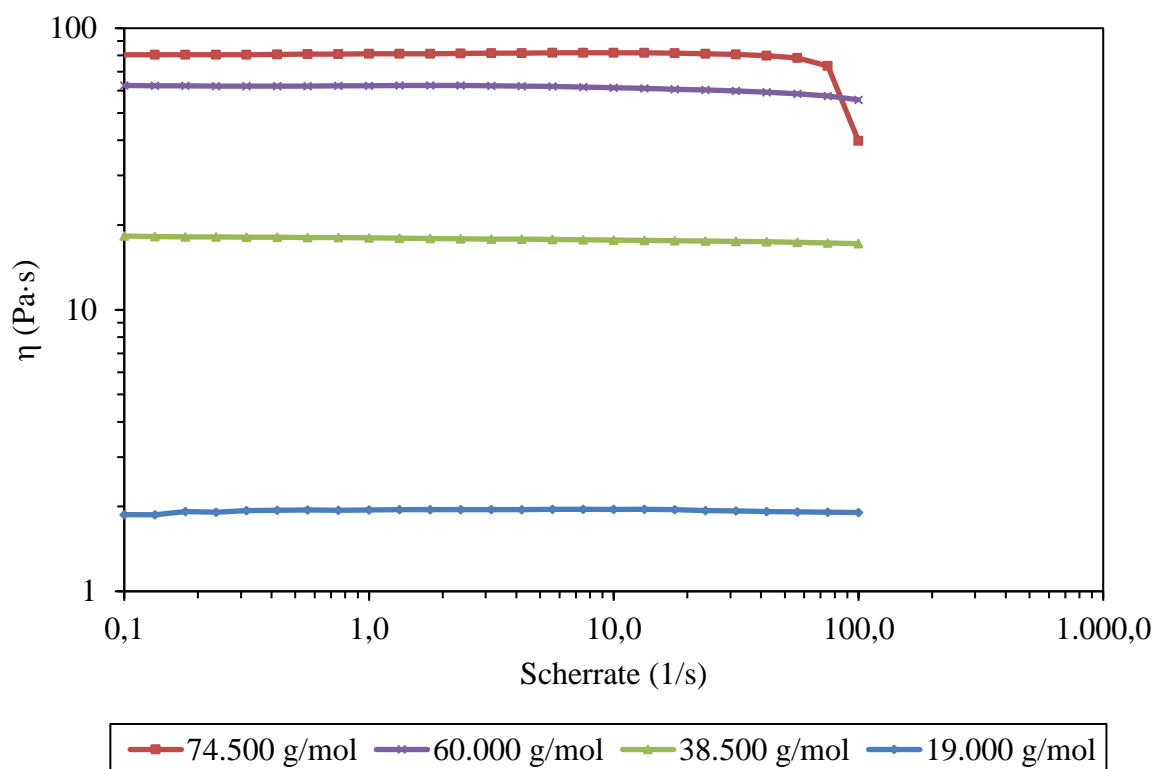


Abbildung 37: Fließkurven für P1,3PS. Gemessen bei $150,0 \text{ }^\circ\text{C}$, Molmassen als M_w .

Es zeigt sich keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate im hier untersuchten Bereich von $0,1$ bis $100,0 \text{ s}^{-1}$. Der Abfall im Bereich hoher Scherraten und hohen Viskositäten, wie er in Abbildung 37 für die Probe mit einem M_w von $74.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu beobachten ist, geht auf ein Herausfließen aus dem Spalt zurück.

Die Auftragung der Ruhescherviskositäten bei 150 °C gegen die massengemittelten Molmassen ist in Abbildung 38 dargestellt. Der Abbildung kann entnommen werden, dass sich zwei Domänen unterscheiden lassen. Gemäße Formel (15) wird der Bereich der unverschlaufen Polymere durch eine Steigung von 1,0 und der verschlaufen Polymere durch eine Steigung von 3,4 beschrieben. Hier ergeben die Regressionsgraden Steigungen von 1,6 und 3,3. Die schlechte Übereinstimmung im niedermolekularen Bereich geht vermutlich auf Schwierigkeiten bei der Analytik zurück. Die kritische Molmasse M_c , ab der Verschlaufungen auftreten, ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden und liegt bei $11.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

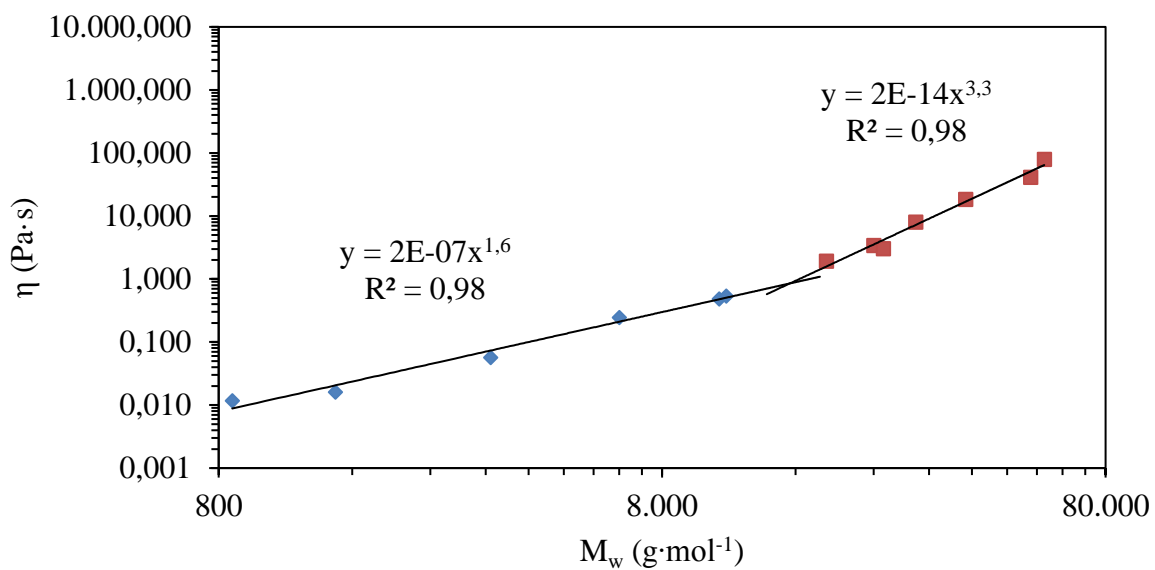


Abbildung 38: Auftragung der Viskosität über die Molmasse für P1,3PS, η_0 bei 150 °C.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien des Fließens erfolgte aus der Auftragung der Ruhescherviskositäten bei verschiedenen Temperaturen gegen die Molmassen gemäß Formel (16). Die Auftragung ist in Abbildung 39 dargestellt.

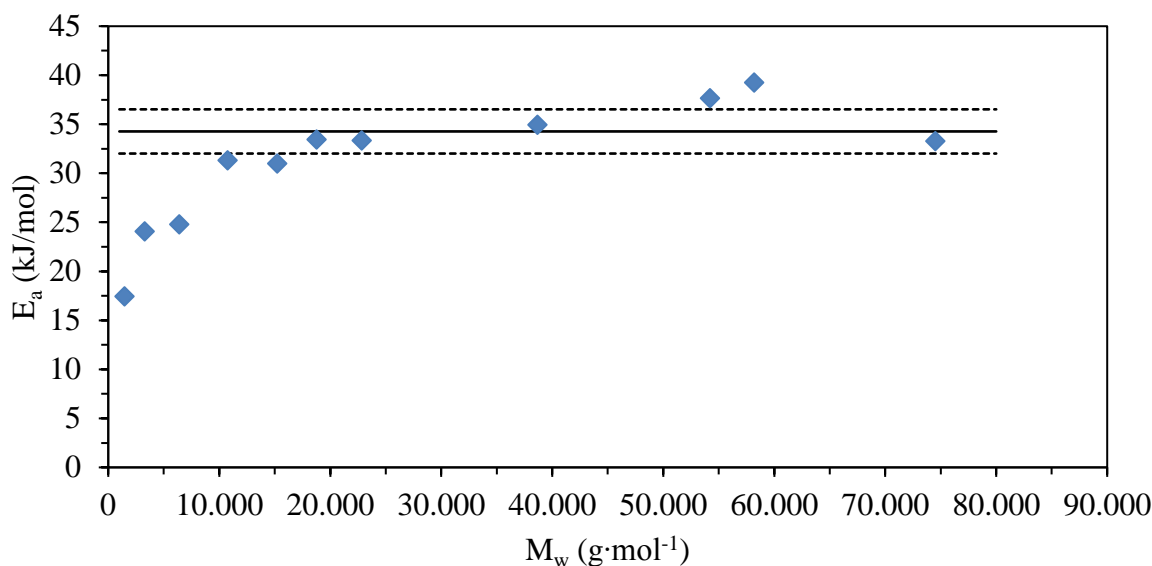


Abbildung 39: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P1,3PS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $11.000 < M_w < 74.500$ g·mol⁻¹, η_0 bei 150 °C.

Anhand der Abbildung wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie sich einem Plateauwert mit einem gemittelten E_a von $34,3 \pm 2,3$ kJ/mol annähert. In der Literatur wird ein E_a von 34,9 kJ/mol für P1,3PS mit einem M_n von 2.120 g·mol⁻¹ angegeben, was sich sehr gut mit dem hier bestimmten Wert deckt.^[134]

5.3.4 POLY-1,2-PROPYLENSUCCINAT

Das thermische Verhalten von P1,2PS wurde mittels DSC Messungen untersucht. Die DSC Kurven für drei Molmassen sind in Abbildung 40 dargestellt.

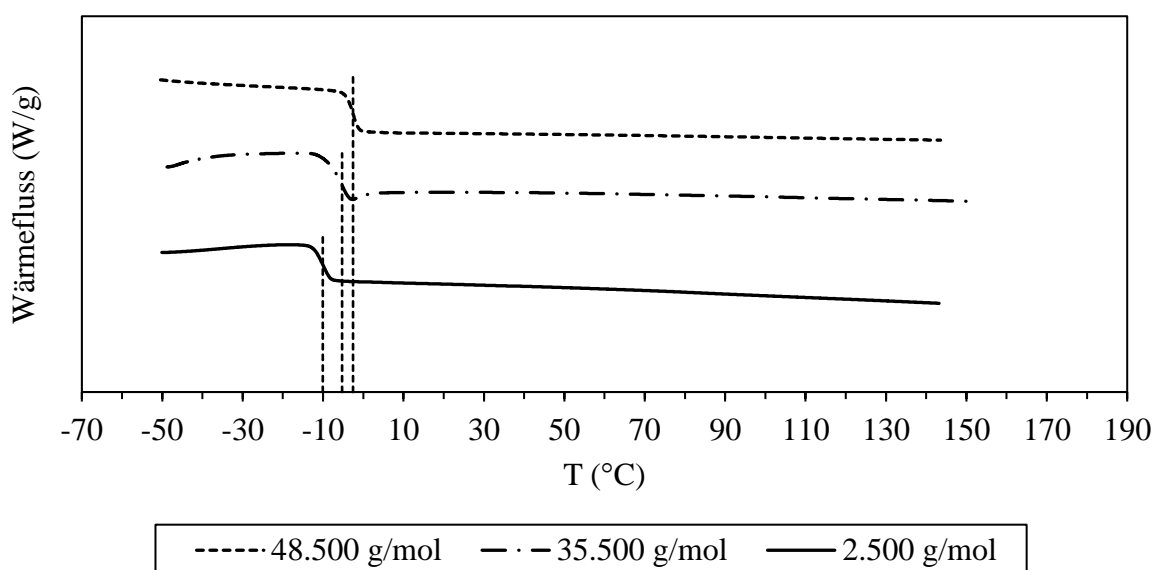


Abbildung 40: DSC Thermogram von P1,2PS, zweite Aufheizkurve gezeigt, exotherm aufwärts, vertikale, gestrichelte Linien markieren die Glasübergangspunkte, Molmassen als M_w .

P1,2PS weist wegen seines amorphen Charakters nur einen T_g auf. Schmelz- oder Kristallisationspeaks treten nicht auf. Die Lage des Glasübergangspunktes ist abhängig von der Molmasse. In Abbildung 40 ist dargestellt, dass der T_g im Bereich von 2.500 bis 48.500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ von $-10,1$ bis $-2,6$ °C ansteigt. Gerade bei den sehr niedrigen Molmassen wirken Rest-Monomere als Weichmacher und senken den T_g .

Von Long *et al.* wird ein Wert von -4 °C für jeweils enantiomerenreines P1,2PS angegeben. Der M_n betrug für das aus (R)-1,2-Propandiol hergestellte P1,2PS 9.200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für das aus (S)-1,2-Propandiol hergestellte P1,2PS 9.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Stereochemie zeigte keinen Einfluss auf die Lage des Glasübergangspunktes.^[123] Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Stereochemie nicht betrachtet und ein Racemat des P1,2PS eingesetzt. Die hier ermittelten Werte für T_g spannen einen Bereich auf, der den Literaturwert umfasst. Für ein P1,2PS mit einem M_n von 9.500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde ein T_g von $-5,2$ °C erhalten, was nahe an dem Literaturwert liegt.

Das Fließverhalten wurde mittels Fließkurven untersucht. Die Ergebnisse für verschiedene Molmassen sind in Abbildung 41 dargestellt.

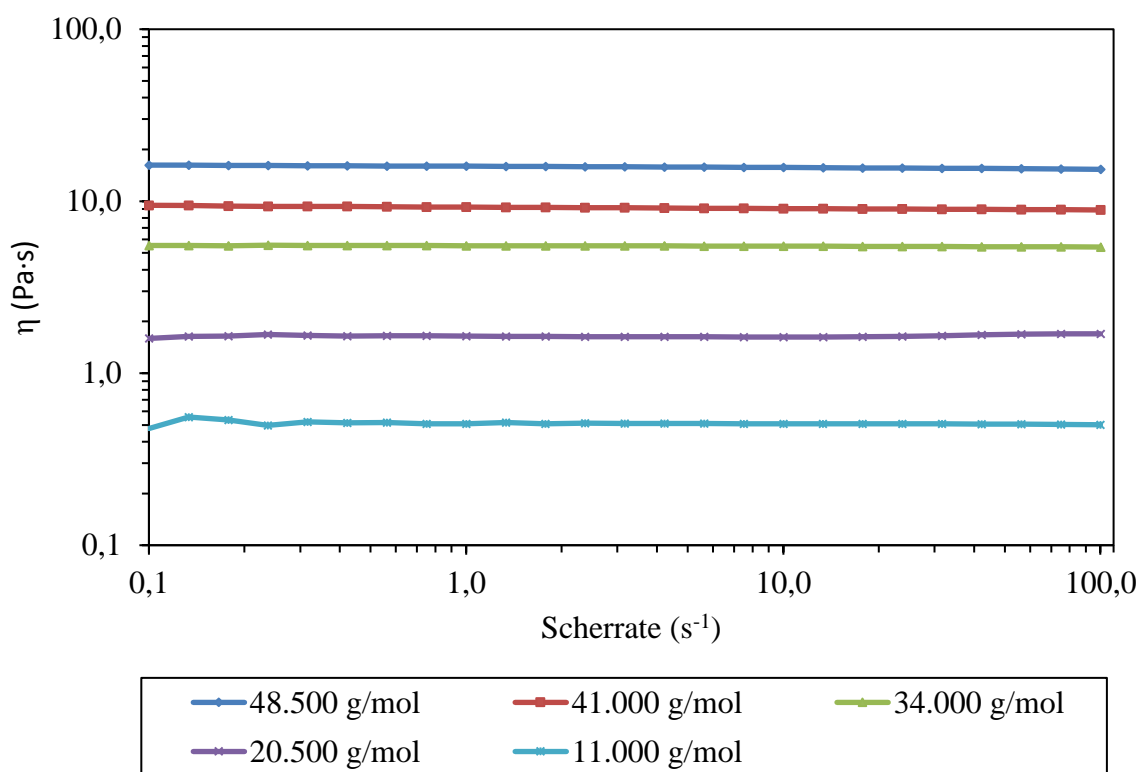


Abbildung 41: Fließkurven von P1,2PS. Gemessen bei 150,0 °C, Molmassen als M_w .

Im hier betrachteten Molmassenbereich bleibt die Viskosität im Bereich von 0,1 bis 100,0 s^{-1} weitestgehend konstant. Es kann weder eine Zunahme noch eine Abnahme der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate beobachtet werden.

Die erhaltenen Ruhescherviskositäten wurden gegen die massengemittelten Molmassen aufgetragen, um die Beziehung beider Größen gemäß Formel (15) zu modellieren. Die Auftragung ist in Abbildung 42 dargestellt.

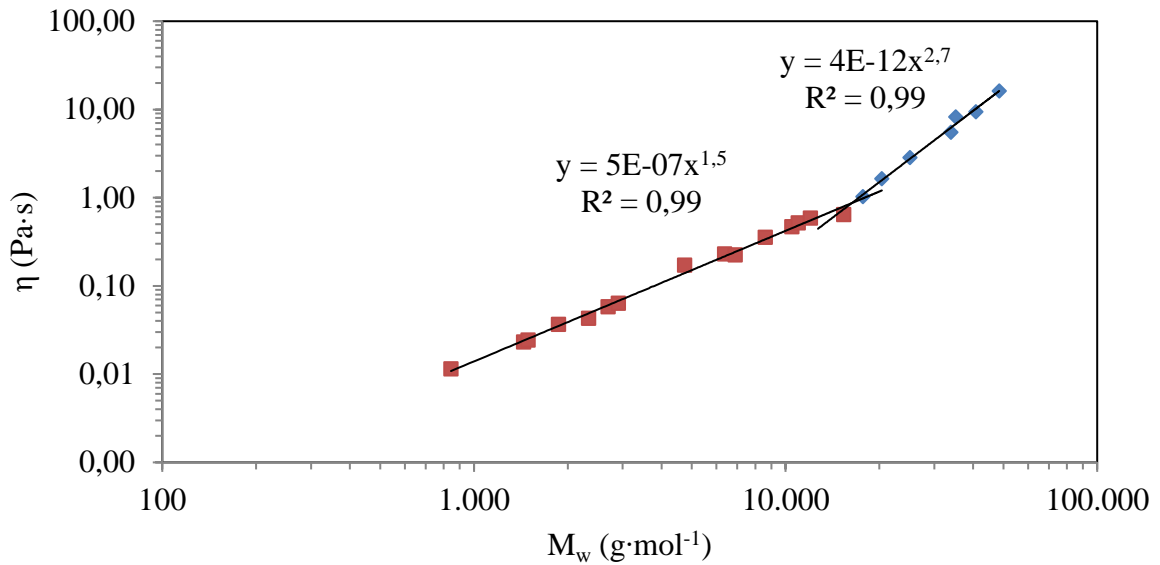


Abbildung 42: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P1,2PS, η_0 bei 150 °C.

Im Bereich der unverschlaufen Polymere wird eine Steigung von 1,5 erhalten. Der theoretische Wert von 1,0 wird nicht erreicht. Im Bereich der verschlaufen Polymere liegt die Steigung bei 2,7 anstelle der theoretischen 3,4. Da die η - M_w Beziehung für lineare aliphatische Polymere gilt, führt die Methylgruppe eventuell zu den Abweichungen von der Theorie. Die kritische Molmasse M_c , ab der Verschlaufungen auftreten, ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Regressionsgraden und beträgt 17.000 g/mol.

Die Aktivierungsenergien des Fließens wurden gemäß Formel (16) aus den Ruhescherviskositäten bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Die Auftragung von E_a gegen M_w ist in Abbildung 43 wiedergegeben.

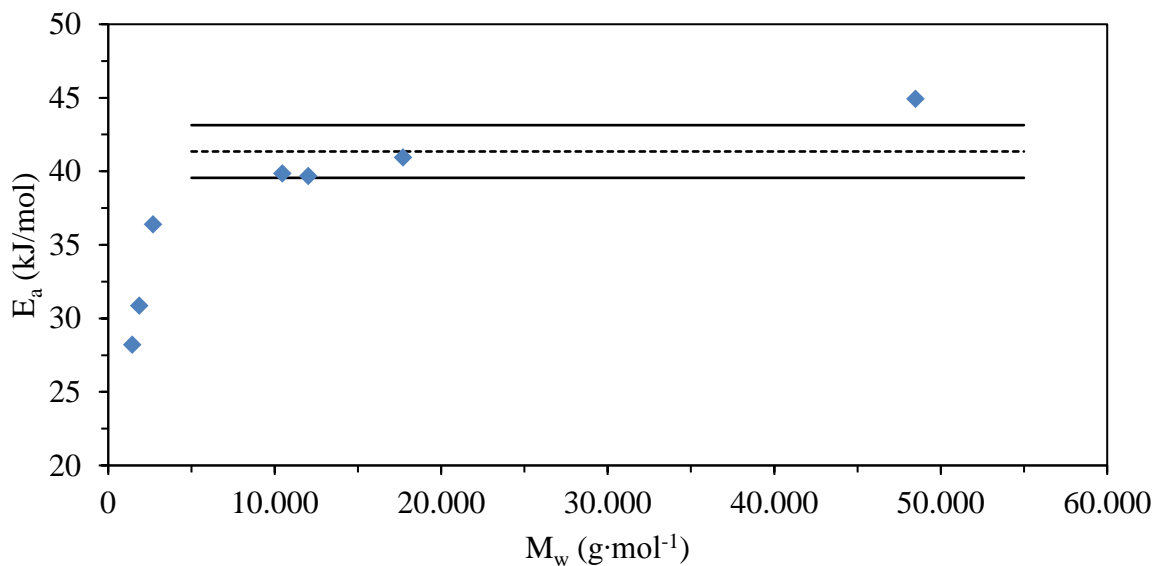


Abbildung 43: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P1,2PS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $10.500 < M_w < 48.500 \text{ g·mol}^{-1}$, η_0 bei 150 °C.

Die Aktivierungsenergie nähert sich mit zunehmender Molmasse einem Plateauwert. Gemittelt beträgt E_a $41,3 \pm 1,8$ kJ/mol im Plateau-Bereich. Ein Vergleich mit Literaturwerten ist auf Grund fehlender Daten nicht möglich, der Wert liegt aber im zu erwartenden Bereich (vgl. 5.3.1).

5.3.5 POLYETHYLENSUCCINAT

Die Analysen der thermischen Eigenschaften des PES wurden mittels DSC durchgeführt. Eine DSC Kurve für ein mittelmolekulares PES ist in Abbildung 44 abgebildet.

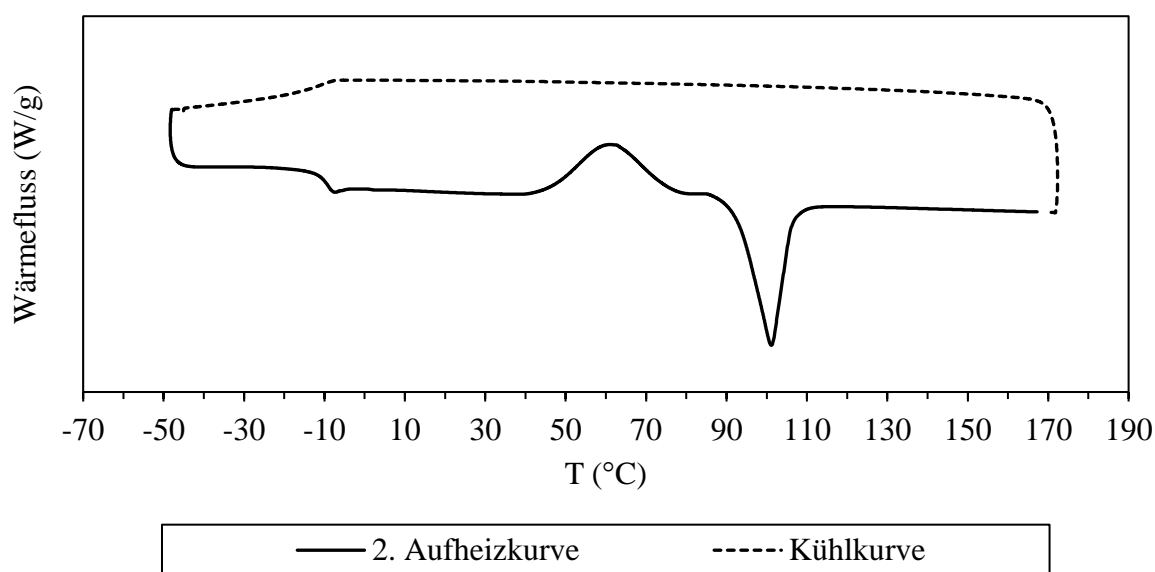


Abbildung 44: DSC Thermogram von PES. M_w : $34.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, M_n : $14.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

PES weist, wie Abbildung 44 zu entnehmen ist, einen Schmelzpeak im Bereich von ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Vor dem Schmelzpeak kommt es zu Kaltkristallisation bei ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Der T_g ist bei ca. $-12 \text{ }^\circ\text{C}$ gut zu erkennen. Nach dem ersten, hier nicht gezeigten Aufheizen, findet während des Abkühlens keine Kristallisation statt, da diese zu langsam verläuft. Erst während des erneuten Aufheizens wird Kaltkristallisation beobachtet.

Da es keine signifikante Abhängigkeit der thermischen Werte von den Molmassen gibt, wurden diese in einem Bereich von 5.500 bis $65.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ M_w und einem PDI von $2,1$ bis $4,0$ gemittelt. Die erhalten Ergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: T_m , T_c , T_{cc} und T_g von PES, gemittelte Werte.

PES	
T_m ($^\circ\text{C}$)	99,7
T_{cc} ($^\circ\text{C}$)	58,3
T_g ($^\circ\text{C}$)	-11,7

Chrissafis *et al.* hat für PES mit einem M_w von 17.980 bis $53.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Schmelzpunkte im Bereich von 101 bis $106 \text{ }^\circ\text{C}$, Glasübergangspunkte im Bereich von $-11,1$ bis $10,2 \text{ }^\circ\text{C}$ und

Temperaturen für die Kaltkristallisation zwischen 41 und 47 °C veröffentlicht. Die Werte für T_m und T_g sind den hier gefundenen Werten ähnlich. Die Abweichung für T_{cc} geht vermutlich auf nicht identische DSC Methoden zurück. Bei der von Chrissafis *et al.* verwendeten Methode werden die Proben nach dem Aufheizen in flüssigen Stickstoff gequencht, während die Proben hier mit 20 K/min abgekühlt werden. Ein direkter Vergleich mit Literaturwerten ist nur bei exakt identischen Methoden möglich.^[148,152]

Das scherratenabhängige Fließverhalten wurde mittels rheologischen Messungen aufgeklärt. Die beispielhaften Fließkurven für unterschiedliche Viskositäten sind in Abbildung 45 dargestellt.

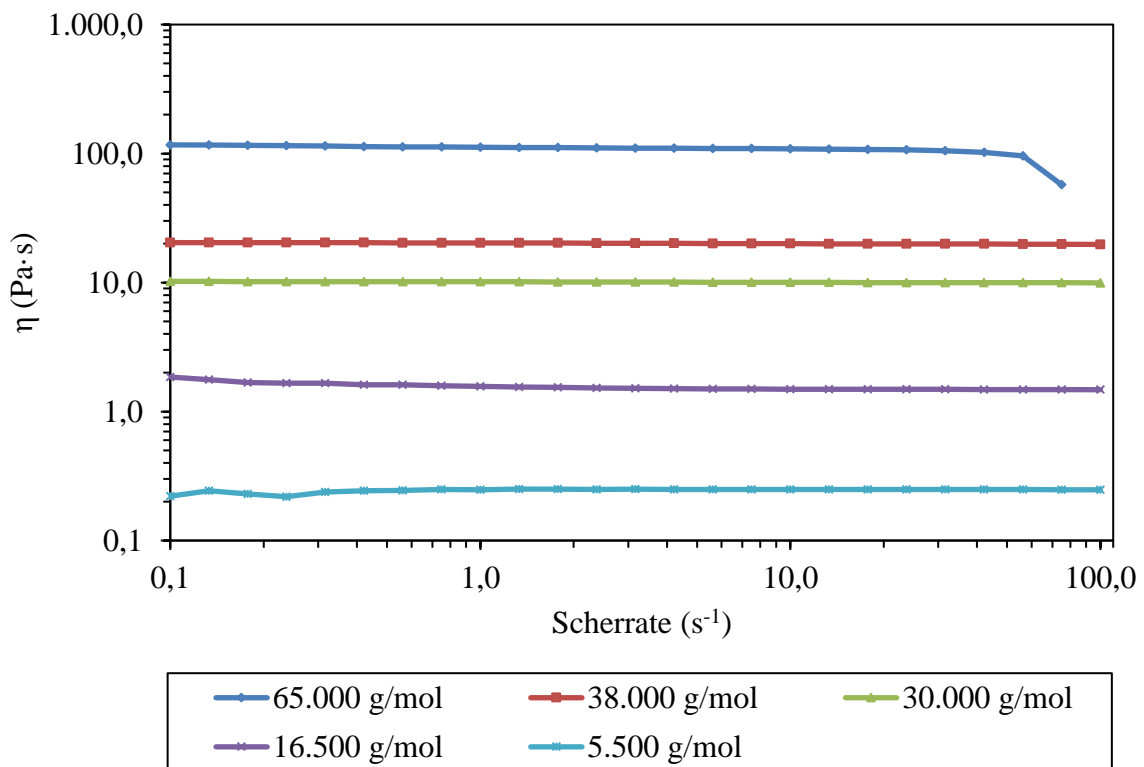


Abbildung 45: Fließkurven von PES, gemessen bei 150,0 °C.

Das Fließverhalten ist unabhängig von den Viskositäten und Scherraten, was zu konstantem Fließverhalten über den gesamten getesteten Scherratenbereich führt.

Die ermittelten Ruhescherviskositäten wurden genutzt, um gemäß Formel (15) die η - M_w Beziehung aufzustellen. Die Auftragung der Viskositäten gegen die Molmassen ist in Abbildung 46 dargestellt. Im Bereich der unverschlaufenen Polymere ergibt die Regressionsgerade eine Steigung von 1,5. Im Bereich der verschlaufenen Polymere liegt die Steigung bei 3,0. Beide Steigungen weichen von den theoretischen Werten 1,0 bzw. 3,4 ab, was vermutlich damit zusammen hängt, dass insbesondere im Bereich des Schnittpunkts der Regressionsgeraden wenige Datenpunkte vorhanden sind. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden markiert den Punkt, ab dem Verschlaufungen auftreten. Die entsprechende kritische Molmasse M_c beträgt 12.500 g/mol.

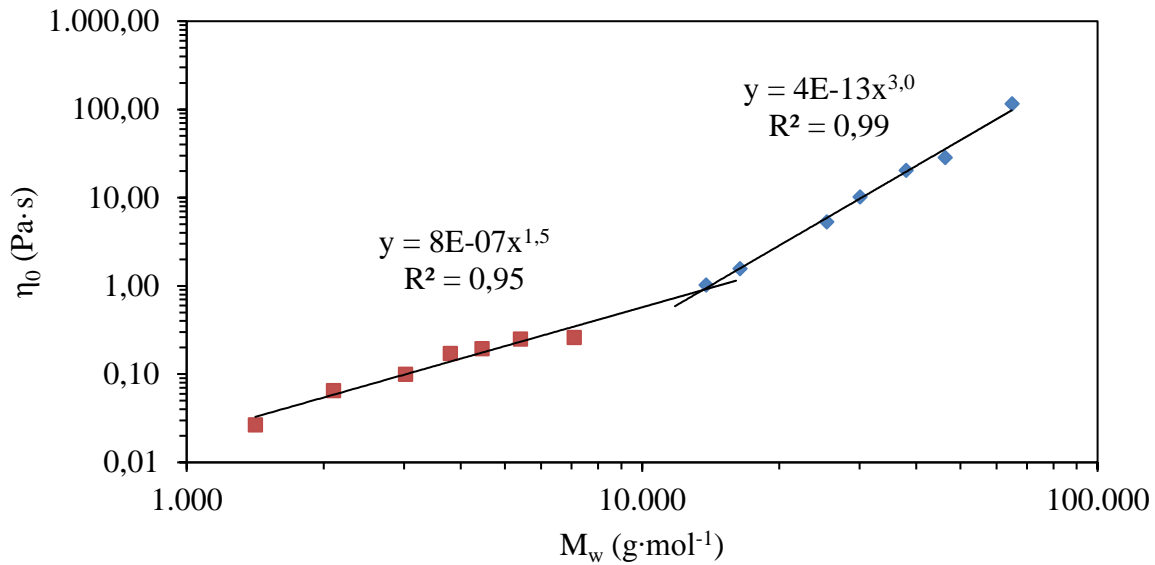


Abbildung 46: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für PES, η_0 bei 150 °C.

Die Aktivierungsenergien des Fließens wurden aus rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemäß Formel (16) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 gegen M_w aufgetragen.

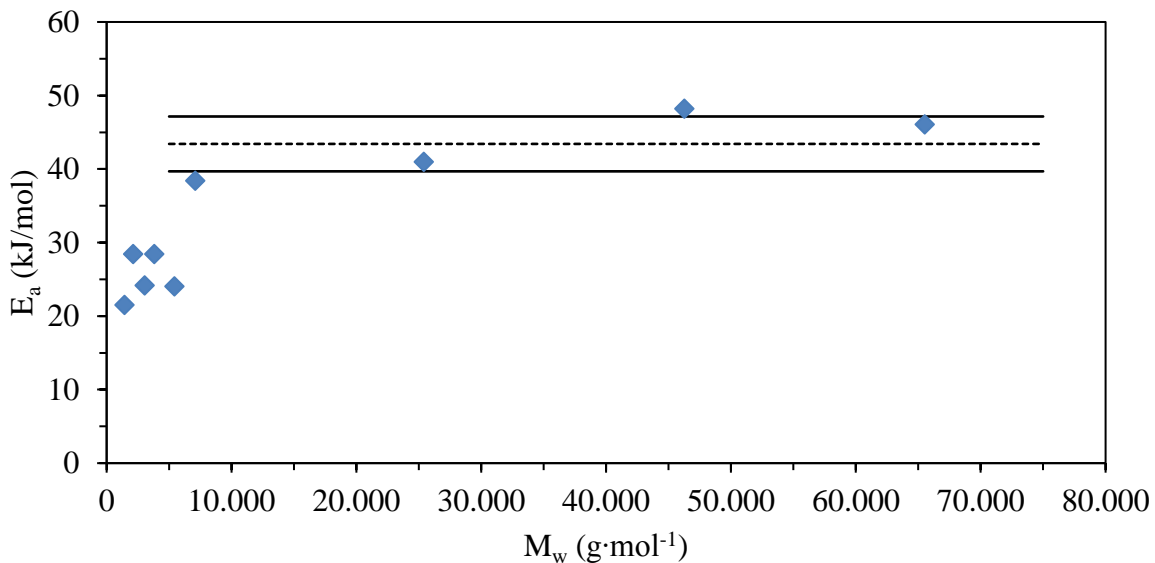


Abbildung 47: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für PES. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $7.000 < M_w < 65.500$ g·mol⁻¹, η_0 bei 150 °C.

Ein Plateau-Bereich bildet sich ab ca. einer Molmasse von 7.000 g·mol⁻¹ aus. Der Plateauwert wurde mit $43,4 \pm 3,7$ kJ/mol gemittelt und liegt im üblichen Bereich für lineare Polyester.

5.3.6 VERGLEICHENDE BETRACHTUNG DER THERMISCHEN EIGENSCHAFTEN MIT BEZUG AUF SCHMELZKLEBSTOFFE

Die Charakterisierung der fünf Homopolyester leistet einen wichtigen Beitrag zur Wissenschaft und dient als Grundlage, um das Anwendungspotenzial für Schmelzklebstoffe zu bestimmen. Die zuvor festgelegten Zielparameter (vgl. 3.1.1) dienen zur Bewertung. Die anwendungsrelevanten Eigenschaften der fünf Homopolyester sind in Tabelle 10 gegenübergestellt.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Eigenschaften der fünf Homopolyester, η_0 bei 150 °C.

Polymer	Reaktionszeit (h)	η_0 (Pa·s)	M_w (g·mol ⁻¹)	T_m (°C)	T_g (°C)
PBS	4	323,9	82.000	112,9	-28,5
P2,3BS	18	0,9	18.000	n.a.	-8,3 bis 8,4
P1,3PS	4	79,2	58.000	47,3	-30,7
P1,2PS	20,5	16,2	48.500	n.a.	-10,1 bis -2,6
PES	30	195,2	65.500	99,7	-11,7

Als ein Richtwert für die Anwendbarkeit in Schmelzklebstoffen wurde der T_g definiert, der möglichst im Bereich unterhalb von -30 °C liegen sollte. Dies gilt besonders für Basispolymere, da während der Formulierung des Schmelzklebstoffes der T_g meist ansteigt und dementsprechend der Ausgangswert möglichst tief liegen sollte. Unterhalb des Glasübergangspunktes wird das Polymer fest und spröde, was ein Aufbrechen der Verklebung stark begünstigt. Von den fünf hier hergestellten Polyestern hat PBS und P1,3PS mit -28,5 und -30,7 °C einen T_g im Bereich des Zielparameters. Alle übrigen Polyester weisen Glasübergangspunkte auf, welche für Anwendungen im Tiefkühlbereich bereits kritisch sind.

Der T_m sollte möglichst hoch liegen, damit das formulierte Produkt auch bei höheren Temperaturen noch verwendet werden kann. Hier eignet sich PBS und PES mit Schmelzpunkten von 112,9 und 99,7 °C. Die amorphen Polymere sind eher ungeeignet, da sie gerade bei höheren Temperaturen leicht fließen, was das Versagen der Verklebung zur Folge hätte.

Allein auf Grundlage der Schmelzpunkte und Glasübergangspunkte weist PBS mit einem hohen Schmelzpunkt und niedrigen Glasübergangspunkt das größte Potenzial für eine Anwendung in oder als Schmelzklebstoff auf. Auch die hohe Reaktivität spricht für PBS. Mit vier Stunden Reaktionszeit kann bereits eine hohe Molmasse von 82.000 g·mol⁻¹ M_w erreicht werden. Die dazugehörige Viskosität von 323,9 Pa·s verfehlt allerdings deutlich den Zielparameter von 1-2 Pa·s. Die Reduktion der Viskosität stellt eine entscheidende Hürde bei der Entwicklung eines Schmelzklebstoffes auf Basis von PBS dar.

Neben dem PBS weisen die vier weiteren Polyester der Bernsteinsäure ein geringeres Potenzial für die Verwendung als Schmelzklebstoff oder Basispolymer auf. Trotzdem könnten diese als Blend-Komponenten interessant sein und sollen nicht generell von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen werden.

5.4 BLENDS DER HOMOPOLYESTER DER BERNSTEINSÄURE

Das Verblenden von Polymeren stellt eine einfache und effektive Methode dar, um Produkte mit angepassten Eigenschaften zu erhalten. Aufgrund der ausgewogenen Eigenschaften und dem guten Anwendungspotenzial von Polybutylensuccinat (vgl. 5.3.6) wurde PBS als Basis für alle untersuchten Blends verwendet. Es wurde mit P2,3BS, P1,3PS, P1,2PS und PES gemischt. Die Mischbarkeit, das thermische und das rheologische Verhalten wurde in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen untersucht. Die für die Blends verwendeten Homopolyester sind in Tabelle 11 angegeben und charakterisiert.

Tabelle 11: Eigenschaften der für die Blends verwendeten Polymere, η_0 bei 150,0 °C.

	PBS	P2,3BS	P1,3PS	P1,2PS	PES
M_w (g·mol ⁻¹)	40.500	17.500	30.000	37.000	16.500
M_n (g·mol ⁻¹)	15.500	5.500	8.500	12.500	6.000
PDI	2,6	3,2	3,5	3,0	2,8
η_0 (Pa·s)	24,0	1,3	8,0	7,5	1,4
T_m (°C)	112,5	n. a.	48,3	n. a.	100,5
T_g (°C) DMA	-30,5	n. a.	-31,9	n. a.	-2,5
T_g (°C) DSC	n. a.	8,4	-30,8	-5,4	-11,7
T_c (°C)	61,1	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
T_{cc} (°C)	91,2	n. a.	n. a.	n. a.	62,0

Die Mischbarkeit kann anhand der Glasübergangpunkte der Blends bewertet werden. Bei vollständiger Mischbarkeit zeigt sich ein Glasübergangspunkt. Teilweise Mischbarkeit ist durch zwei, von der Zusammensetzung abhängigen Glasübergangspunkten gekennzeichnet. Eine vollständige Nichtmischbarkeit der Polymere wird durch zwei Glasübergangspunkte, die von der Zusammensetzung unabhängig sind, charakterisiert.^[278] Die Analyse des Schmelzverhaltens der Blends gibt ebenfalls Aufschluss über die Mischbarkeit. Der Blend aus einem mischbaren kristallinen und amorphen Polymer führt zu einem Absinken des Schmelzpunktes. Der Abfall verstärkt sich mit zunehmenden Anteil des amorphen Polymers.^[177] Im Folgenden werden vier Blends der Homopolyester dargestellt und diskutiert.

5.4.1 BLENDS AUS PBS UND P2,3BS

Die Mischbarkeit des kristallinen PBS mit dem amorphen P2,3BS wurde durch die Ermittlung der Glasübergangpunkte mittels DMA und der Gleichgewichtsschmelzpunkte (T_m^0) mittels DSC bestimmt. Die DMA Messungen sind in Abbildung 48 dargestellt. Die Glasübergangspunkte werden aus dem Maximum des Verlustmoduls (G'') bestimmt. Zur besseren Übersicht ist nur G'' dargestellt. Reines P2,3BS kann aufgrund seines amorphen Charakters nicht ohne weiteres mittels DMA analysiert werden und ist in Abbildung 48 nicht dargestellt.

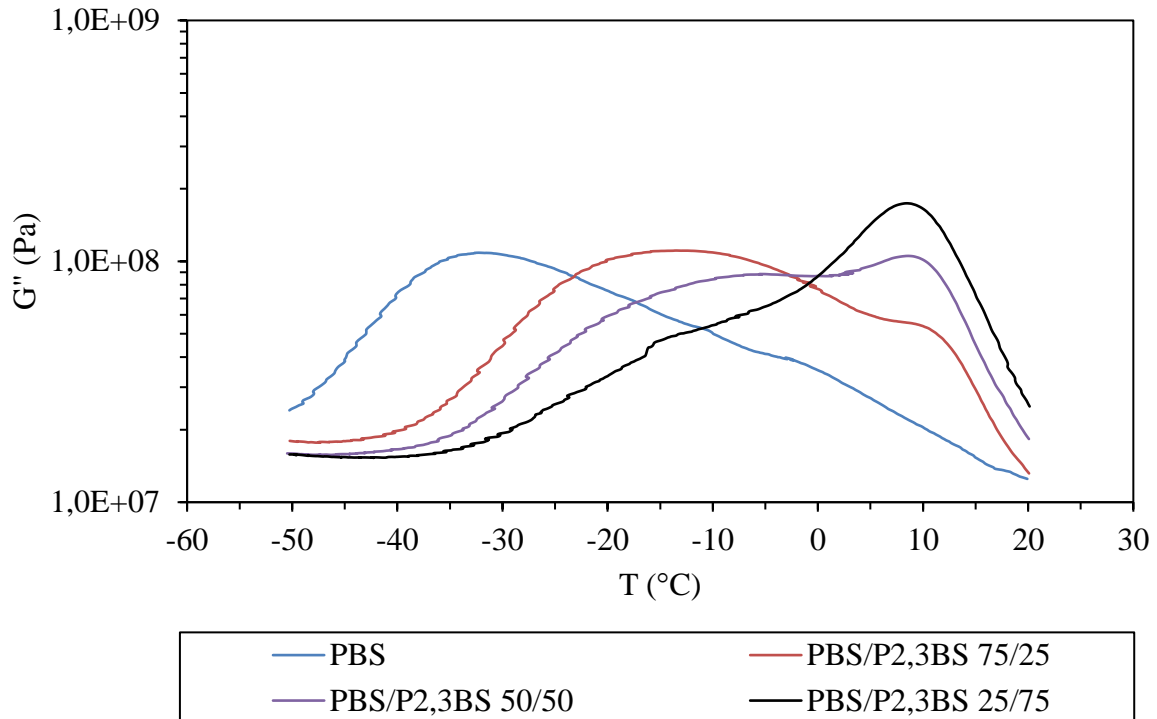


Abbildung 48: DMA Messung der Blends aus PBS und P2,3BS.

Die Werte für die Glasübergangspunkte sind in Tabelle 12 ausgewertet.

Tabelle 12: Glasübergangstemperaturen für die Blends aus PBS und P2,3BS. Werte aus DMA-Messungen. ^{a)} Wert aus DSC.

PBS/P2,3BS	T _g 1 (°C)	T _g 2 (°C)
100/0	-30,5	
75/25	-12,8	11,6
50/50	-8,0	8,2
25/75		8,6
0/100 ^{a)}		8,4

Die Glasübergangspunkte des reinen PBS und P2,3BS liegen bei -30,5 und 8,4 °C. Der 75/25 und 50/50 Blend hat jeweils zwei Glasübergangspunkte. Der niedrigere T_g des PBS ist stark von der Zusammensetzung des Blends abhängig und steigt mit zunehmender Beimischung des P2,3BS an. Bei dem überwiegend P2,3BS enthaltenden Blend ist ein zweiter T_g nicht eindeutig nachweisbar, deutet sich aber im Bereich von -10 °C an. Der T_g des P2,3BS ändert sich nur bei dem 75/25 Blend signifikant und steigt auf 11,6 °C.

Die Werte zeigen, dass bei einem Verhältnis von PBS zu P2,3BS von 75/25 und 50/50 eine teilweise Mischbarkeit vorliegt. Der sich kaum ändernde T_g des P2,3BS deutet darauf hin, dass nicht gemischtes P2,3BS als zweite Phase vorliegt. Ab einem Verhältnis von 50/50 bildet sich eine zweite Phase mit reinem P2,3BS. Der Anstieg des Glasübergangspunktes für PBS zeigt, dass die Beweglichkeit der Polymerketten des PBS durch die Beimischung des P2,3BS gehemmt wird, was auf die sterische Wechselwirkung der Methylreste der P2,3BS Ketten mit den PBS Polymerketten zurückzuführen ist.

Die Breite des Glasübergangs kann als Anhaltspunkt für die Kompatibilität der gemischten Polymere herangezogen werden. Eine Verbreiterung des Glasübergangs deutet auf eine Abnahme der Kompatibilität hin.^[279] Die Verbreiterung wird durch Inhomogenitäten innerhalb der gemischten Phase verursacht. Bei dem 75/25 sowie 50/50 Blend kann eine deutliche Verbreiterung des Glasübergangsbereichs festgestellt werden, was eine schlechte Mischbarkeit belegt.

Die DSC Kurven der Blends sind in Abbildung 49 dargestellt.

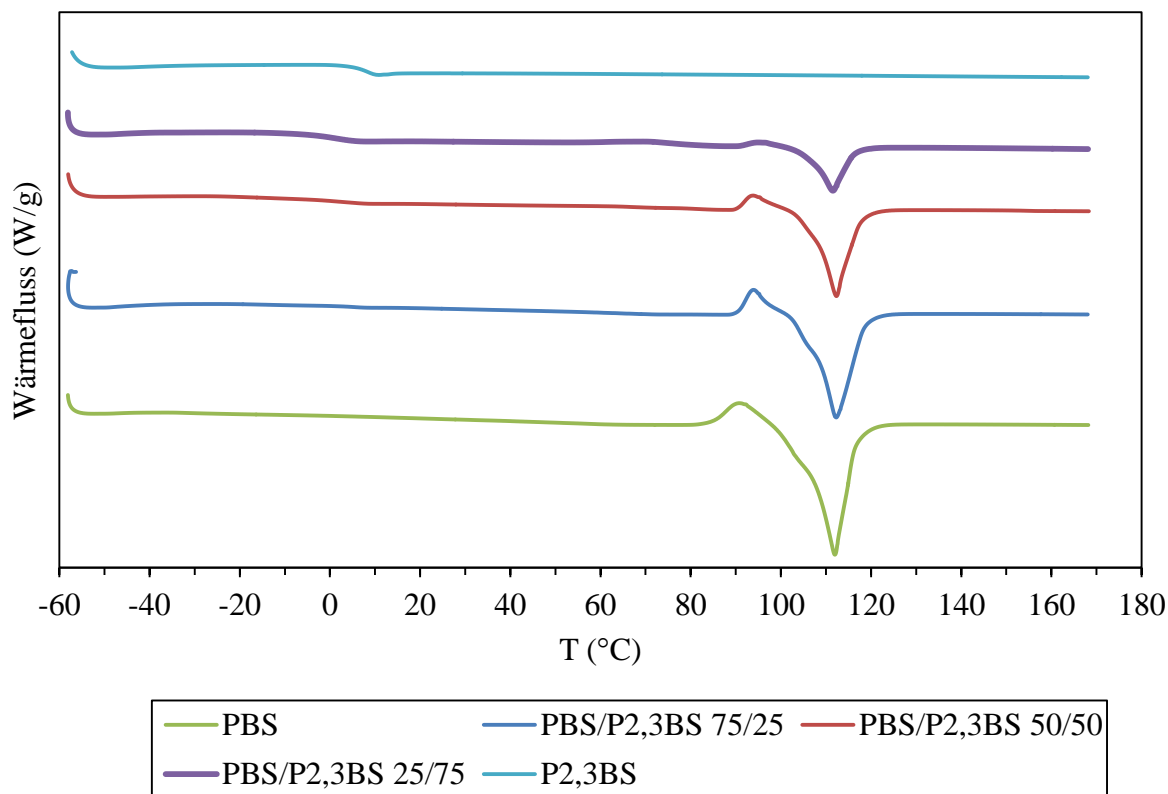


Abbildung 49: DSC Thermogramme für PBS/P2,3BS Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.

Der Schmelzpeak des Polybutylensuccinats ist im Bereich von 100 °C sichtbar. Dem Schmelzpeak geht ein exothermer Peak voraus, der durch Kaltkristallisation verursacht wird. Im Bereich von 5 °C bildet sich mit zunehmender Beimischung von P2,3BS der T_g des P2,3BS aus. Durch die zunehmende Beimischung des amorphen P2,3BS, werden der Peak der Kaltkristallisation und auch der Schmelzpeak kleiner, was auf die Abnahme des kristallinen Anteils zurückzuführen ist. Der T_g des reinen PBS ist nicht erkennbar. Der T_g des reinen P2,3BS ist gut sichtbar und kann auch im 25/75 Blend noch problemlos nachgewiesen werden. Bei dem 50/50 Blend ist er nur noch schwach ausgeprägt.

Die Mischbarkeit der Blends wurde mittels DSC durch die Bestimmung der Gleichgewichtsschmelzpunkte nachvollzogen. Hierzu wurden Proben isotherm bei 85, 90, 95 und 100 °C für 30, 40, 90 und 180 min kristallisiert und anschließend der T_m^0 gemessen. Die DSC Kurven für reines PBS sind in Abbildung 50 dargestellt.

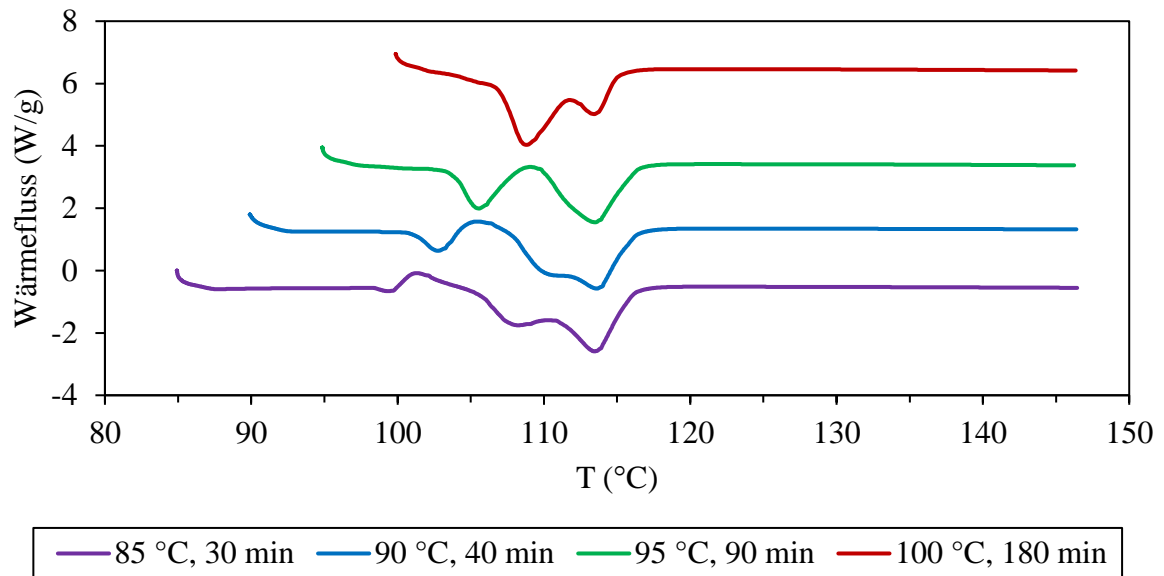


Abbildung 50: DSC Kurven für PBS, Aufheizphase nach der isothermen Kristallisation gezeigt.

Durch die isotherme Kristallisation treten zusätzliche Schmelzpeaks auf. Wie Abbildung 50 zu entnehmen ist, können bei isothermen Kristallisationstemperaturen (T_{ic}) von 85 und 90 °C jeweils drei Schmelzpeaks unterschieden werden. Mit Kristallisationstemperaturen von 95 °C und 100 °C lassen sich hingegen jeweils zwei Schmelzpeaks erkennen. Der jeweils erste Schmelzpeak wird von den während der isothermen Kristallisation gebildeten Kristallstrukturen verursacht, während die danach auftretenden Schmelzpeaks durch Kaltkristallisation entstehen.^[248] Zur Bestimmung von T_m^0 wurde der erste Schmelzpeak ausgewertet. Ein Zusammenhang zwischen T_m^0 und T_{ic} wurde von Hoffman und Weeks gemäß:

$$T_m = \eta T_{ic} + (1 - \eta)T_m^0 \quad (26)$$

angegeben, mit T_m^0 als Gleichgewichtsschmelzpunkt und η als Konstante.^[249,280] Die Gleichgewichtsschmelzpunkte wurden mittels eines Hoffman-Weeks Plot, wie er für das reine PBS in Abbildung 51 dargestellt ist, ausgewertet.

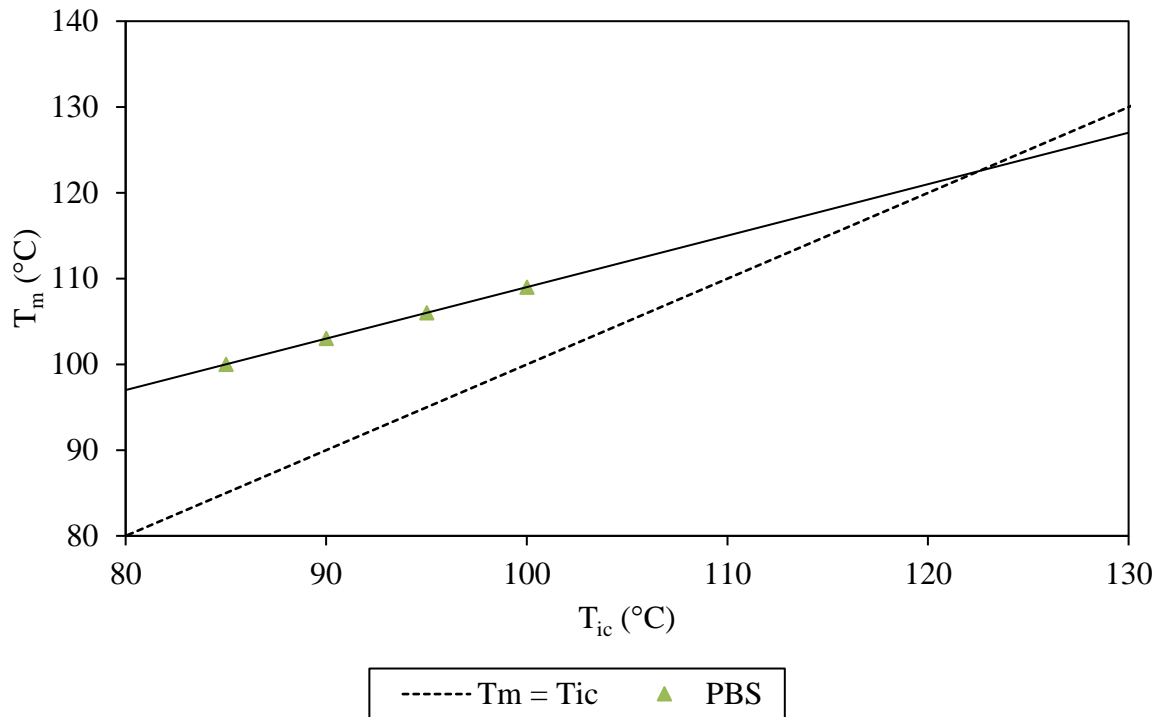


Abbildung 51: Hoffmann-Weeks Plot für reines PBS, mit isothermen Kristallisationstemperaturen von 85, 90, 95 und 100 °C

Aus dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit $T_m = T_{ic}$ wurde der Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 bei 129,4 °C bestimmt. Literaturwerte für PBS bewegen sich im Bereich von 119,3 bis 139 °C.^[101,157,281–285] Der hier ermittelte Wert liegt im Bereich der Literaturwerte. Die starke Streuung der Literaturwerte kommt dadurch zustande, dass für die Hoffman-Weeks Extrapolation in der Regel ein kleiner Bereich an isothermen Kristallisationstemperaturen zwischen 80 und 100 °C verwendet wird und kleine Abweichungen zu großen Fehlern in der Steigung der Regressionsgeraden führen.^[248] Hinzu kommt, dass die DSC-Methode einen Einfluss auf die erhaltenen Werte für T_m^0 haben kann.^[177] Die T_m^0 Werte der PBS/P2,3BS Blends sind in Abbildung 52 aufgetragen.

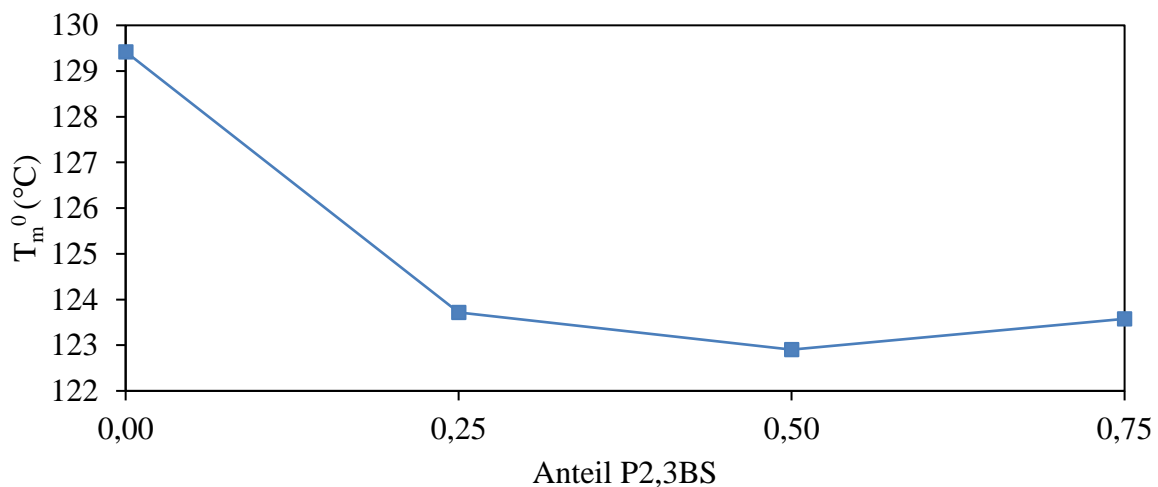


Abbildung 52: T_m^0 der PBS/P2,3BS Blends aufgetragen gegen den Anteil an P2,3BS.

Es zeigt sich, dass die Beimischung von P2,3BS zu einer Absenkung des Gleichgewichtsschmelzpunktes von PBS führt. Die verschiedenen Blends haben einen T_m^0 der ca. 2 °C unterhalb dem des reinen PBS liegt. Unter den während der DSC-Messungen vorliegenden Bedingungen sind demzufolge alle Blends mischbar. Die Absenkung des T_m^0 hängt nicht von dem Mengenanteil des P2,3BS ab. Dies deutet darauf hin, dass sich nur eine begrenzte Menge an P2,3BS im PBS löst, was sich mit den Ergebnissen zur Mischbarkeit auf Basis der Glasübergänge deckt (vgl. 5.4.1).

5.4.2 BLENDS AUS PBS UND P1,3PS

Die Mischbarkeit von PBS und P1,3PS wurde mittels DMA beurteilt. Die DMA Kurven der Blends sind in Abbildung 53 zusammengefasst. Zur besseren Veranschaulichung ist nur das Verlustmodul (G'') dargestellt.

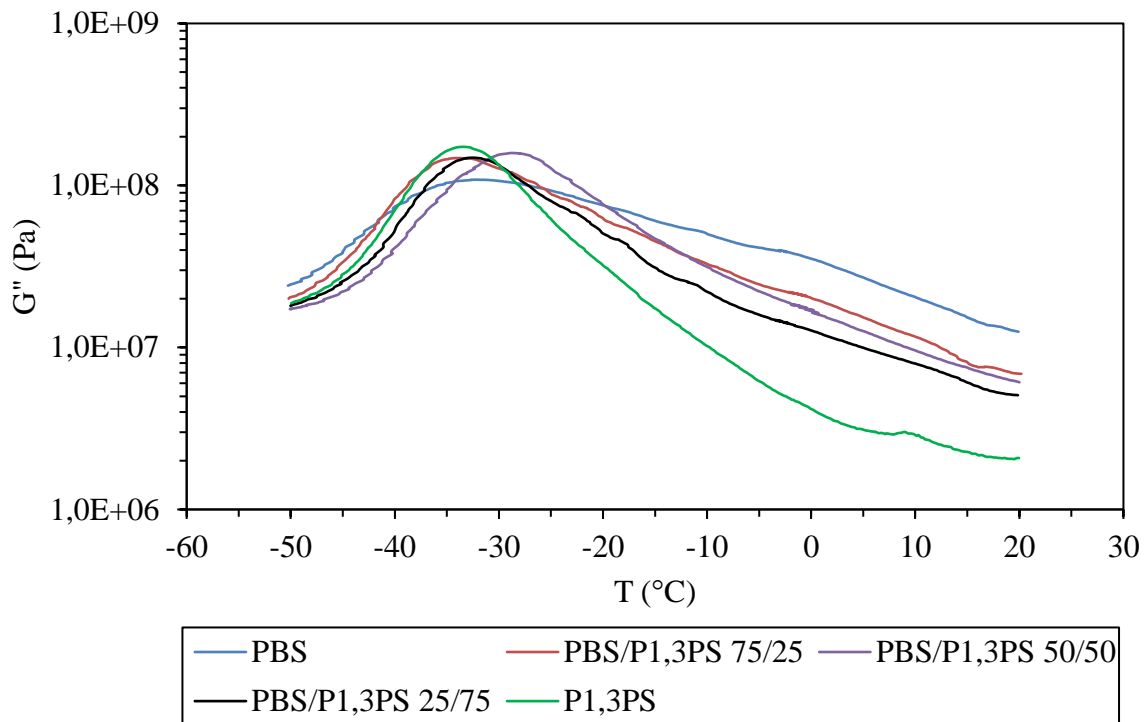


Abbildung 53: DMA Messung der Blends aus PBS und P1,3PS, Die Auswertung des Maximums von G'' ergibt den T_g .

Als T_g wurde das Maximum des Verlustmoduls ausgewertet. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13: Glasübergangspunkte für die Blends aus PBS und P1,3PS.

PBS/P1,3PS	T _g 1 (°C)	T _g 2 (°C)
100/0	-30,5	
75/25	-33,0	
50/50	-29,0	
25/75	-30,8	
0/100	-31,9	

Die Blends weisen alle einen T_g auf, was charakteristisch für eine vollständige Mischbarkeit ist. Da sich die Glasübergangstemperaturen von reinem PBS und P1,3PS mit -30,5 und -31,9 °C nur wenig unterscheiden, kann die Mischbarkeit mittels DMA nicht sicher beurteilt werden. Durch die Breite des Glasübergangs ist die Trennung zweier dicht beieinander liegender Peaks nicht einfach möglich. Die Schwankungen der Glasübergangspunkte der Blends zeigen keinen signifikanten Trend. Für die Mischbarkeit spricht, dass der Glasübergangsbereich der Blends im Vergleich zum reinen PBS schmaler ist. Im Falle einer vollständigen Nichtmischbarkeit sollte der Glasübergangsbereich sich für die Blends verbreitern.^[279]

Das thermische Verhalten der Blends wurde mittels DSC analysiert. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 54 dargestellt.

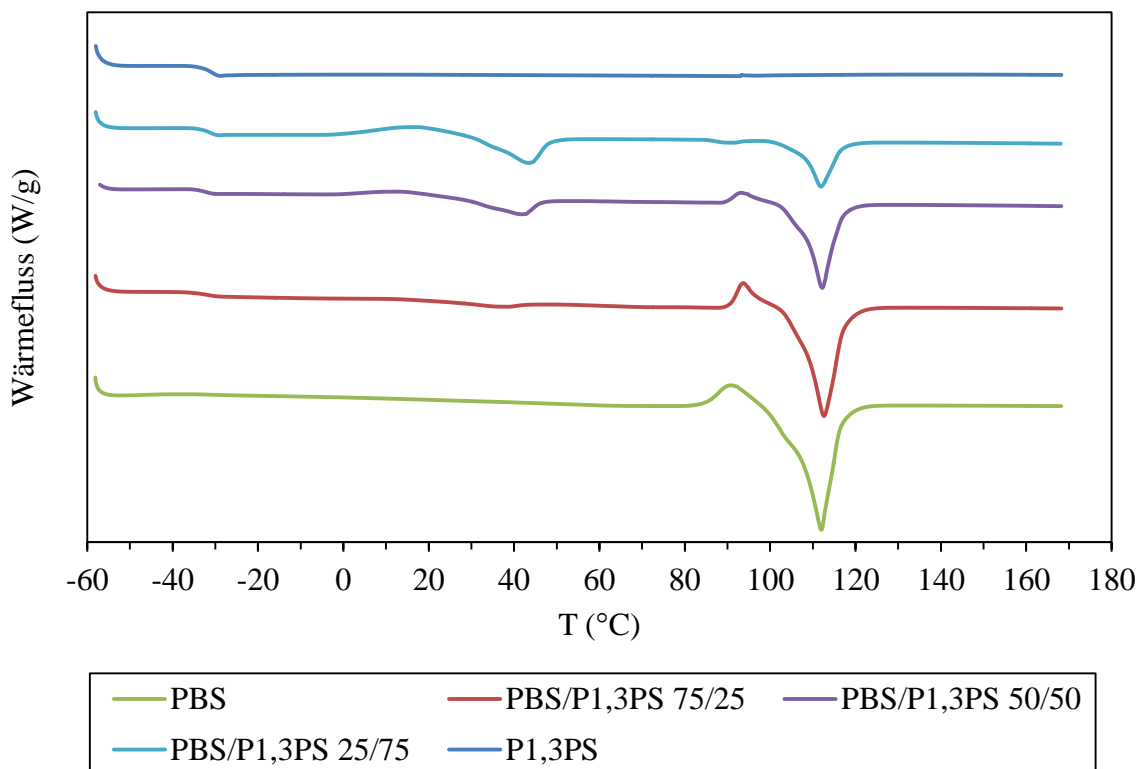


Abbildung 54: DSC Thermogram für PBS/P1,3PS Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.

Es sind bei allen Blends deutlich die Schmelzpeaks und die Peaks der Kaltkristallisation des Polybutylensuccinats im Bereich von 90 bzw. 100 °C erkennbar. Insbesondere beim 75/25

und 50/50 Blend sind die Schmelzpeaks des P1,3PS im Bereich von 50 °C und die Glasübergangspunkte im Bereich von -25 °C sichtbar. Dem T_m des P1,3PS geht ein schwacher exothermer Peak voraus, der durch Kaltkristallisation verursacht wird. Bei dem reinen P1,3PS tritt ein Schmelzpeak nur während der ersten Aufheizphase auf. Das schnell kristallisierende PBS wirkt bei den Blends als Nukleierungsmittel für das P1,3PS, wodurch es in den Blends kristallisiert.

Neben der Analyse der Glasübergangspunkte wurde versucht die Mischbarkeit über die Gleichgewichtsschmelzpunkte T_m^0 der Blends zu beurteilen. Hierzu wurden Proben isotherm bei 85, 90, 95 und 100 °C für 30, 40, 90 und 180 min kristallisiert und anschließend der Schmelzpunkt des Polybutylensuccinats bestimmt. Die Auswertung erfolgte gemäß Formel (26). Die erhaltenen T_m^0 sind in Abbildung 55 gegen den Anteil an P1,3PS aufgetragen.

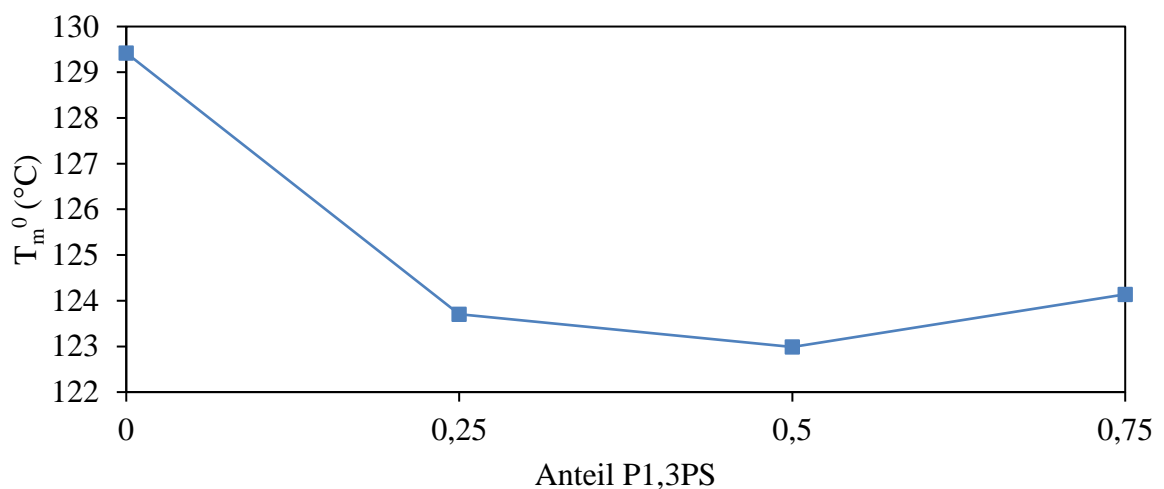


Abbildung 55: T_m^0 der PBS/P1,3PS Blends gegen den Anteil an P1,3PS.

Es zeigt sich der gleiche Trend wie zuvor bei den PBS/P2,3BS Blends (vgl. 5.4.1). Die Blends haben einen niedrigeren T_m^0 als das reine PBS, was auf eine Mischbarkeit hindeutet. Die DMA Untersuchungen haben bereits einen Indiz für eine vollständige Mischbarkeit gegeben, allerdings sollte der T_m^0 im Falle einer vollständigen Mischbarkeit mit steigendem Anteil des P1,3PS kontinuierlich abnehmen. Es scheint auch hier, wie bei den PBS/P2,3BS Blends, nur eine teilweise Mischbarkeit vorzuliegen.

5.4.3 BLENDS AUS PBS UND P1,2PS

Die Mischbarkeit von PBS und P1,2PS wurde mittels DMA anhand der Glasübergangspunkte der Blends untersucht. Die Auftragungen der Verlustmodule (G'') sind in Abbildung 56 dargestellt. Reines P1,2PS ist nicht dargestellt, da aufgrund des amorphen Charakters keine ausreichend festen Prüfkörper für DMA Messungen hergestellt werden konnten.

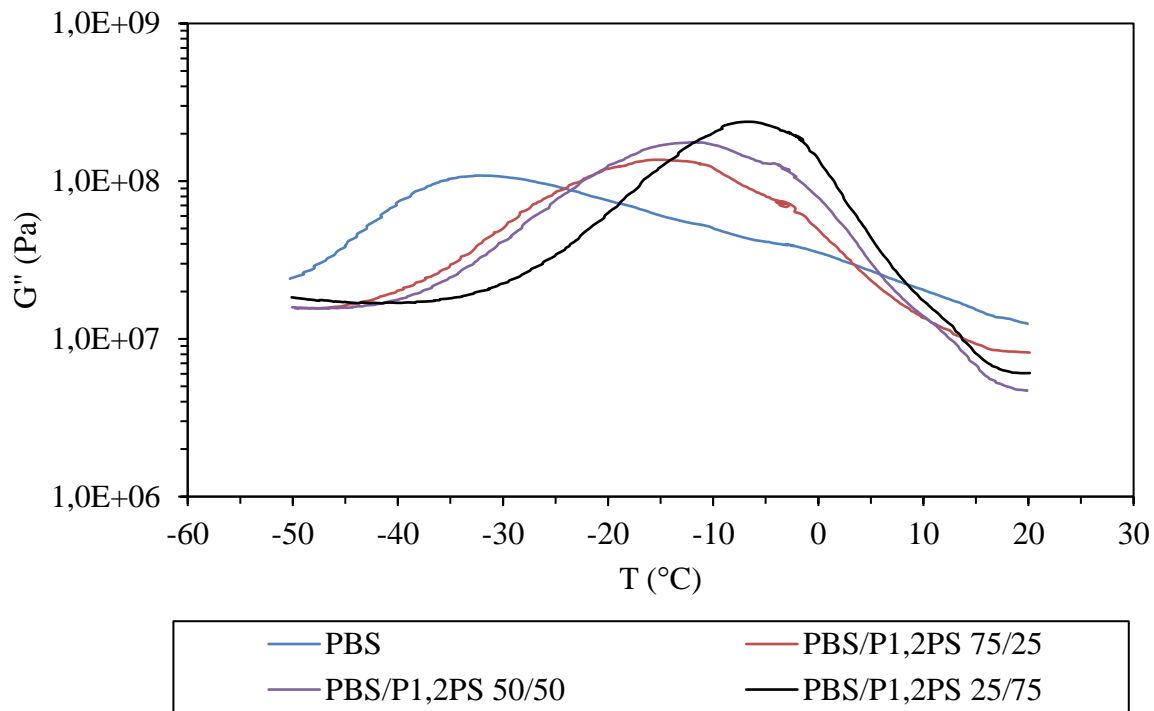


Abbildung 56: DMA Messungen der Blends aus PBS und P1,2PS, die Auswertung des Maximums von G'' ergibt T_g .

Die Werte für die Glasübergangspunkte sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Glasübergangspunkte für die Blends aus PBS und P1,2PS. Werte aus DMA Messungen. ^{a)} Wert aus DSC Messung.

PBS/P1,2PS	T_g 1 (°C)	T_g 2 (°C)
100/0	-30,5	
75/25	-16,0	
50/50	-12,0	
25/75	-6,4	
0/100 ^{a)}		-5,4

Der T_g von reinem PBS und reinem P1,2PS liegt bei -30,5 und -5,4 °C. Die drei vermessenen Blends weisen alle einen einzelnen T_g auf, was charakteristisch für eine vollständige Mischbarkeit ist. Der Blend mit einem Anteil von 25 % P1,2PS führt bereits zu einer deutlichen Erhöhung des Glasübergangspunktes. Dieser steigt von -30,5 °C für reines PBS auf -16,0 °C für den 75/25 Blend. Der Trend setzt sich mit zunehmenden Anteilen an P1,2PS fort und liegt für den 25/75 Blend mit -6,4 °C nahe an dem Wert für reines P1,2PS mit -5,4 °C. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass der T_g des reinen P1,2PS mittels

DSC ermittelt wurde, während die übrigen Werte durch DMA Messungen bestimmt wurden. Die Lage des Glasübergangspunktes kann sich je nach Messmethode verschieben.

Die DSC Kurven der Blends und der reinen Polymere sind in Abbildung 57 dargestellt. Der Schmelzpeak und der Peak der Kaltkristallisation von PBS sind bei den 75/25 und 50/30 Blends im Bereich zwischen 90 und 100 °C deutlich erkennbar. Der 25/75 Blend weist den T_m von PBS auf, während die Kaltkristallisation aufgrund des geringen Anteils an PBS kaum noch zu beobachten ist. Auch die Intensität des Schmelzpeaks nimmt mit abnehmenden Anteilen des kristallinen PBS ab. Ab einem Verhältnis von 50/50 ist der T_g des P1,2PS im Bereich von -7 bis -10 °C sichtbar. Der T_g des Polybutylensuccinats kann weder bei dem reinen PBS noch bei den Blends beobachtet werden. Wechselwirkungen der Blend-Komponenten werden nicht beobachtet.

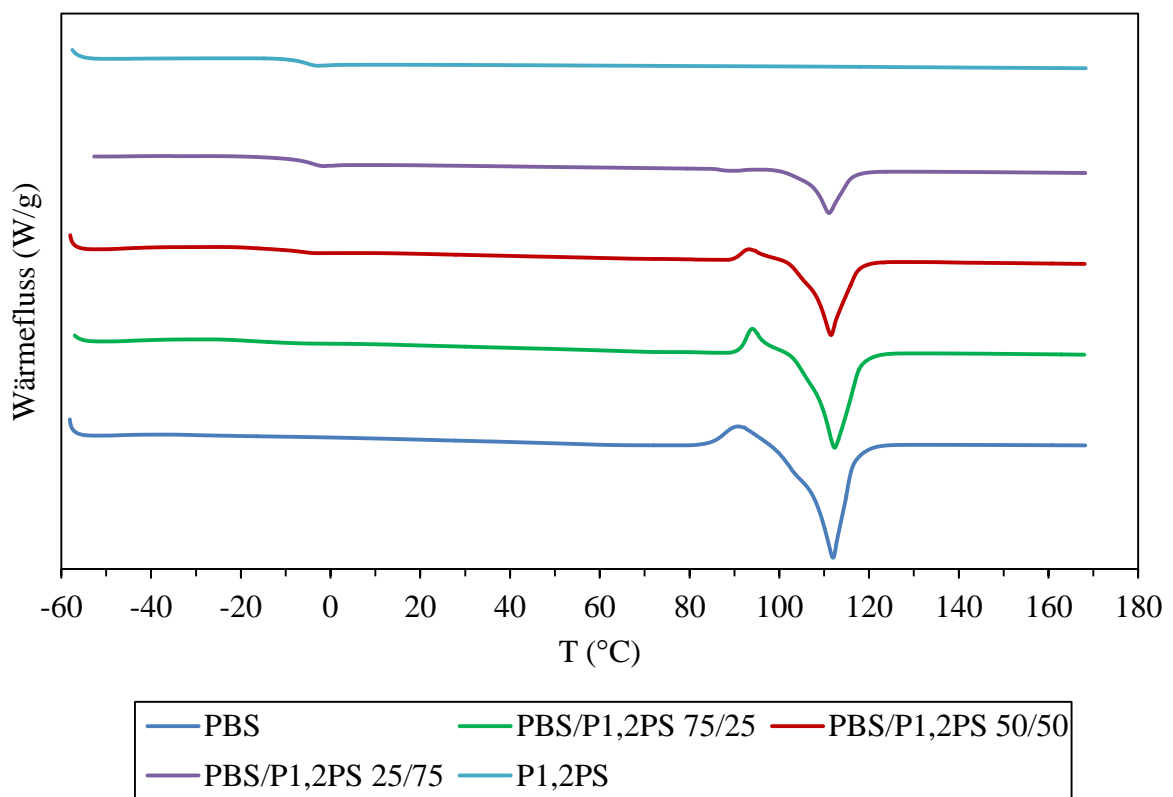


Abbildung 57: DSC Thermogram für PBS/P1,2PS Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.

Zur Beurteilung der Mischbarkeit mittels DSC wurden die Gleichgewichtsschmelzpunkte gemäß Formel (26) mit einem Hoffman-Weeks Plot ermittelt. Die erhaltenen Werte für T_m^0 sind in Abbildung 58 gegen den Anteil an P1,2PS aufgetragen.

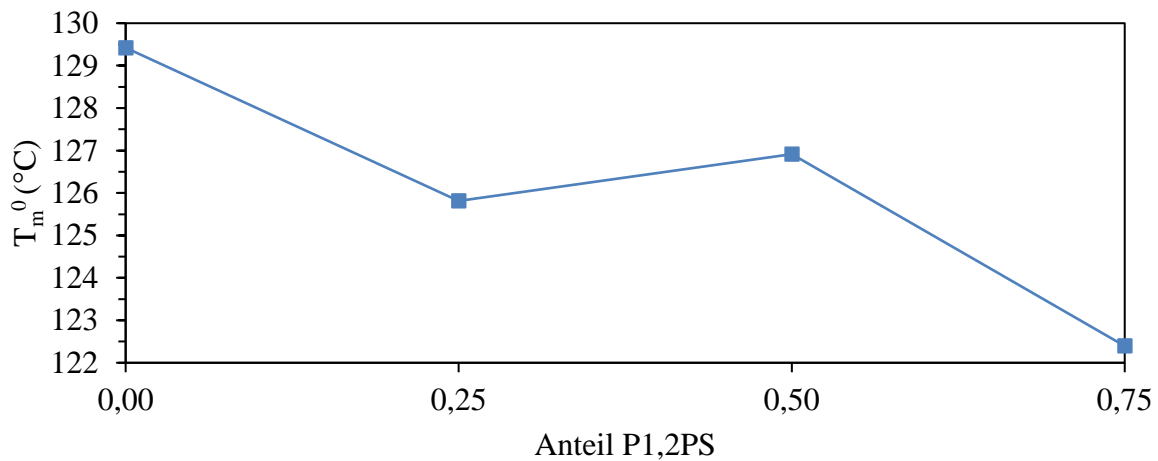


Abbildung 58: T_m^0 der PBS/P1,2PS Blends gegen den Anteil an P1,2PS.

Der Abbildung kann entnommen werden, dass die Beimischung von P1,2PS in allen Fällen zu einem niedrigen T_m^0 führt, als er für reines PBS erhalten wird. Die Werte für die Blends liegen bei 125,8, 126,9 und 122,4 °C, für Anteile an P1,2PS von 0,25, 0,5 und 0,75. Reines PBS weist einen T_m^0 von 129,4 °C auf. Die Ergebnisse decken sich mit denen der DMA Analyse, allerdings folgt der 50/50 Blend nicht dem Trend und hat einen zu hohen T_m^0 .

5.4.4 BLENDS aus PBS und PES

Die Mischbarkeit von PBS und PES wurde durch die Analyse der Glasübergangspunkte bestimmt. Hierzu wurden DMA Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 dargestellt. Als T_g wurde das Maximum von G'' ausgewertet.

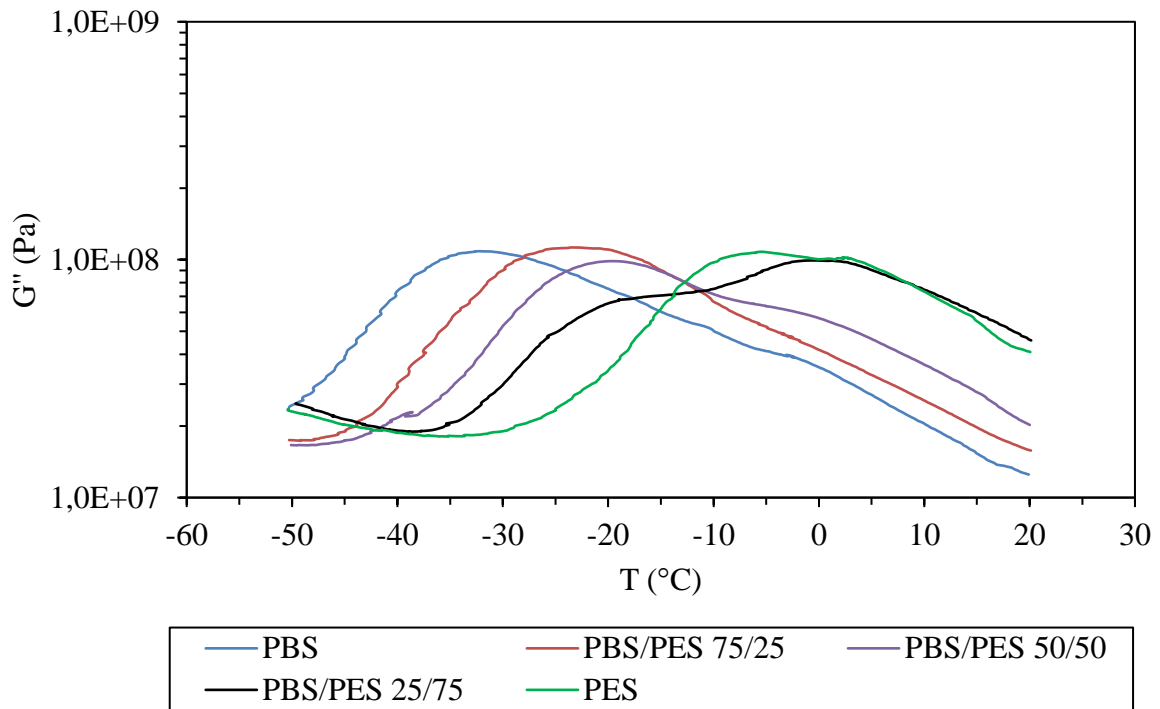


Abbildung 59: DMA Messung der Blends aus PBS und PES, die Auswertung des Maximums von G'' ergibt den T_g .

Die Werte für die Glasübergangspunkte sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15: Glasübergangspunkte für die Blends aus PBS und PES.

PBS/PES	T_g 1 (°C)	T_g 2 (°C)
100/0	-30,4	
75/25	-22,8	
50/50	-20,4	-2,2
25/75	-18,4	-1,4
0/100		-2,5

Wie den Ergebnissen zu entnehmen ist, zeigen sich für den 50/50 und 25/75 Blend zwei gut unterscheidbare Glasübergangspunkte, die von den Mischungsverhältnissen abhängen. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine teilweise Mischbarkeit. Der 75/25 Blend zeigt einen deutlichen T_g bei -22,8 °C, was eine vollständige Mischbarkeit belegt. Ein Anteil von 25 % PES ist vollständig mit PBS mischbar, während ein 25 % Anteil PBS sich nur teilweise mit PES mischt. Die Löslichkeit von PES in PBS ist größer als die Löslichkeit des PBS in PES.

Das thermische Verhalten der Blends wurde mittels DSC aufgeklärt. Die entsprechenden DSC Kurven sind in Abbildung 60 aufgeführt.

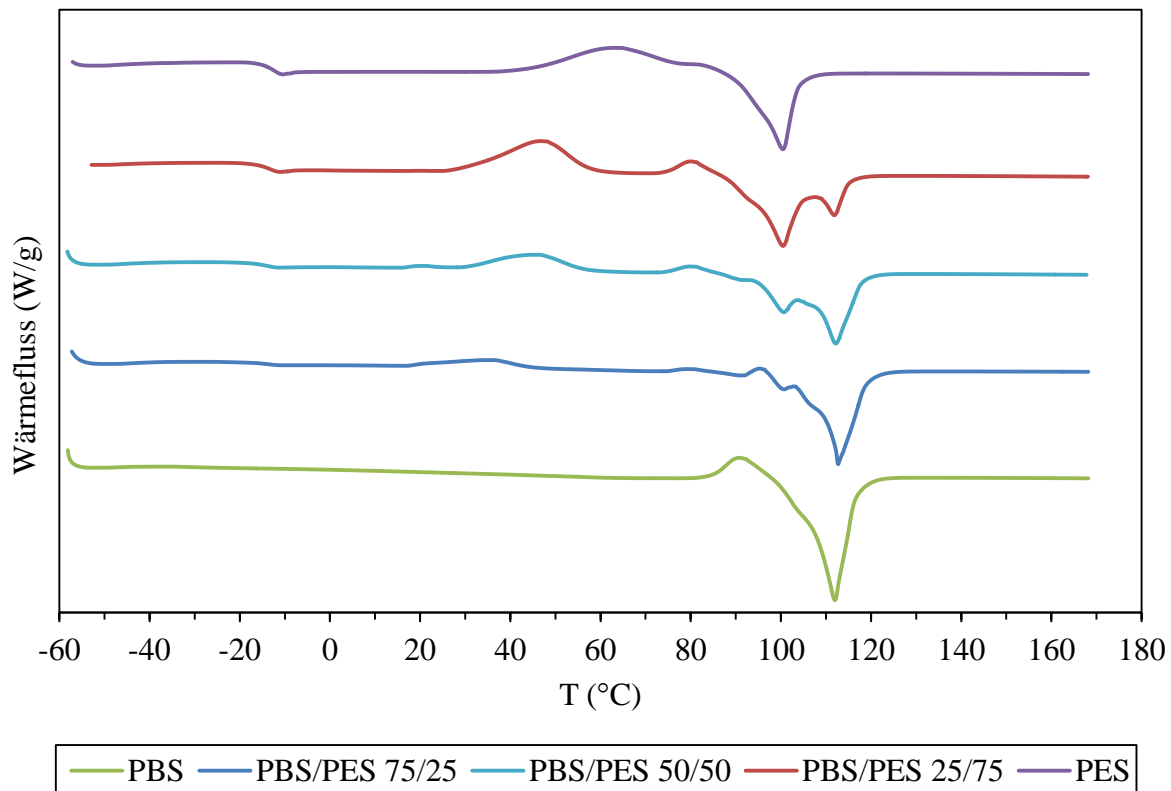


Abbildung 60: DSC Thermogram für PBS/PES Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.

Für reines PBS wird ein Schmelzpeak im Bereich von 113 °C beobachtet, dem ein exothermer Peak der Kaltkristallisation voraus geht. Der T_g ist aufgrund der hohen Kristallinität mit der hier verwendeten Messmethode nicht sichtbar. Reines PES zeigt einen Schmelzpeak im Bereich von 100 °C und Kaltkristallisation im Bereich von 60 °C. Der T_g liegt im Bereich von -12 °C.

Die Blends weisen die Charakteristika beider Polymere auf. Es bilden sich zwei unterscheidbare Schmelzpeaks aus. Die Kaltkristallisation, die unmittelbar den Schmelzpeaks vorausgeht, ist vermutlich in erster Linie auf das PBS zurückzuführen, während der exotherme Peak im Bereich von 50 °C für das PES charakteristisch ist. Die Schmelzpeaks der beiden Polymere werden durch das Mischen nicht beeinflusst. Bei den 50/50 und 25/75 Blends kommt es im Bereich von 47 und 80 °C zu Kaltkristallisation. Die Peaks bei 47 °C gehen vermutlich auf das PES zurück und sind im Vergleich zu dem reinen PES mit einer Kaltkristallisation bei 67 °C deutlich zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Das leicht kristallisierende PBS wirkt hier als Nukleierungsmittel. Die beiden Peaks bei ca. 82 °C werden durch das PBS verursacht. Sie sind im Vergleich zu dem reinen PBS mit einer Kaltkristallisation bei 92 °C ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Das bereits zuvor kristallisierte PES scheint die Kaltkristallisation des PBS zu begünstigen.

Zur Untersuchung der Mischbarkeit der Blends mittels DSC wurden die Gleichgewichtsschmelzpunkte dieser ermittelt. Ein Absinken von T_m^0 ist charakteristisch für Mischbarkeit. Die isotherme Kristallisation fand über Zeiträume von 30, 40, 90 und 180 min bei 85, 90, 95 und 100 °C statt. Die Auswertung erfolgte gemäß Formel (26) mit einem Hoffman-Weeks Plot. Die erhaltenen Werte für T_m^0 sind in Abbildung 61 gegen den Anteil an PES aufgetragen.

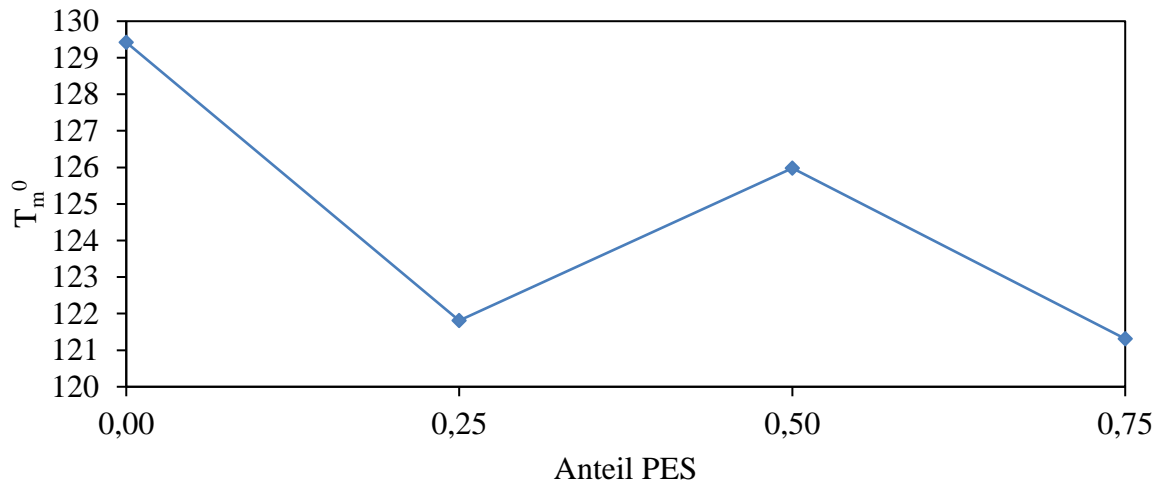


Abbildung 61: T_m^0 der PBS/PES Blends gegen die Anteile an PES.

Mit der gewählten Methode ist es nicht gelungen, reines PES isotherm zu kristallisieren. Das PES wird hier als amorphe Phase betrachtet. Die Blends zeigen alle einen niedrigeren T_m^0 als das reine PBS. Der T_m^0 für ein PES Anteil von 0,25 liegt bei 121,8 °C und ist fast identisch mit dem T_m^0 bei einem Anteil von 0,75 mit 121,3 °C. Der Wert für den 50/50 Blend liegt mit 126,0 °C höher, aber immer noch unterhalb des Wertes des reinen PBS mit 129,4 °C. Die Ergebnisse deuten eine Mischbarkeit an, zeigen aber keinen klaren Trend.

Die in der Literatur zu findenden Ergebnisse zur Mischbarkeit von PBS und PES bestätigen die hier mittels DMA gemachten Beobachtungen. Von Bikiaris *et al.* wurde für niedermolekulares PBS und PES mit jeweils ca. 18.000 g·mol⁻¹ M_w eine teilweise Mischbarkeit für Verhältnisse von PBS zu PES zwischen 60/40 bis 40/60 ermittelt.^[177] Zu vergleichbaren Ergebnissen kommt Kataoka *et al.* und He *et al.*^[176,286]

5.4.5 VERGLEICHENDE BETRACHTUNG DER BLENDS UND BEWERTUNG DER ANWENDBARKEIT DIESER IN SCHMELZKLEBSTOFFEN

Die Untersuchungen zur Mischbarkeit haben gezeigt, dass die Auswertung der Glasübergangspunkte mittels DMA belastbare Ergebnisse liefert. Die Analyse über den Gleichgewichtsschmelzpunkt hat hier zu keinen eindeutigen Ergebnissen geführt und sollte mit Vorsicht betrachtet werden. Die Reproduzierbarkeit der DSC Messungen ist mit Abweichungen von deutlich weniger als 1 % gut. Kritisch ist, dass der Gleichgewichtsschmelzpunkt aus nur vier Messungen mit einer isothermen Kristallisationstemperatur zwischen 85 und 100 °C ermittelt wurde. Der Bereich ist eventuell zu klein gewählt, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten.

Für eine Anwendung der Blends in Schmelzklebstoffen ist eine vollständige Mischbarkeit von Vorteil. Mehrphasige Systeme können grundsätzlich verwendet werden, mit der Gefahr, dass sich während des Abkühlens die Phasen trennen und inhomogene Produkte entstehen. Die Ergebnisse für die Mischbarkeit basierend auf DMA Messungen sind in Tabelle 16 für alle zuvor beschriebenen Blends zusammengefasst.

Tabelle 16: Glasübergangspunkte für die Blends von P2,3BS, P1,3PS, P1,2PS und PES mit PBS. Werte aus DMA Messungen. ^{a)} Wert aus DSC Messung.

PBS/P2,3BS	T _g 1 (°C)	T _g 2 (°C)	PBS/P1,3PS	T _g 1 (°C)	T _g 2 (°C)
100/0	-30,5		100/0	-30,5	
75/25	-12,8	11,6	75/25	-33,0	
50/50	-8,0	8,2	50/50	-29,0	
25/75		8,6	25/75	-30,8	
0/100 ^{a)}		8,4	0/100	-31,9	

PBS/P1,2PS	T _g 1 (°C)	T _g 2 (°C)	PBS/PES	T _g 1 (°C)	T _g 2 (°C)
100/0	-30,5		100/0	-30,4	
75/25	-16,0		75/25	-22,8	
50/50	-12,0		50/50	-20,4	-2,2
25/75	-6,4		25/75	-18,4	-1,4
0/100 ^{a)}		-5,4	0/100		-2,5

Blends mit vollständiger Mischbarkeit sind durch einen von der Zusammensetzung unabhängigen Glasübergangspunkt gekennzeichnet. Blends aus PBS und P1,3PS sowie Blends aus PBS und P1,2PS erfüllen dieses Kriterium bei allen Mischungsverhältnissen. Bei den PBS/P1,3PS Blends wird die Analyse durch die dicht beieinander liegenden Glasübergangspunkte der reinen Substanzen erschwert. Mit Sicherheit kann nur für die PBS/P1,2PS Blends eine vollständige Mischbarkeit nachgewiesen werden.

Für die Entwicklung von Schmelzklebstoffen sollen aufgrund der vollständigen Mischbarkeit Blends aus PBS und P1,2PS berücksichtigt werden. Es ist aber nicht auszuschließen, dass auch die weiteren Blends für eine Verwendung in oder als Schmelzklebstoffe geeignet sind.

5.5 WEICHMACHER

Weichmacher werden eingesetzt, um die Härte von Polymeren herabzusetzen und die Flexibilität zu erhöhen. Gleichzeitig werden der T_g und die Viskosität durch Weichmacher zu niedrigeren Werten hin verschoben. Weichmacher wurden in Verbindung mit PBS getestet. PBS hat, wie zuvor beschrieben, ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil und zeigt das höchste Anwendungspotenzial unter den fünf betrachteten Polyestern.

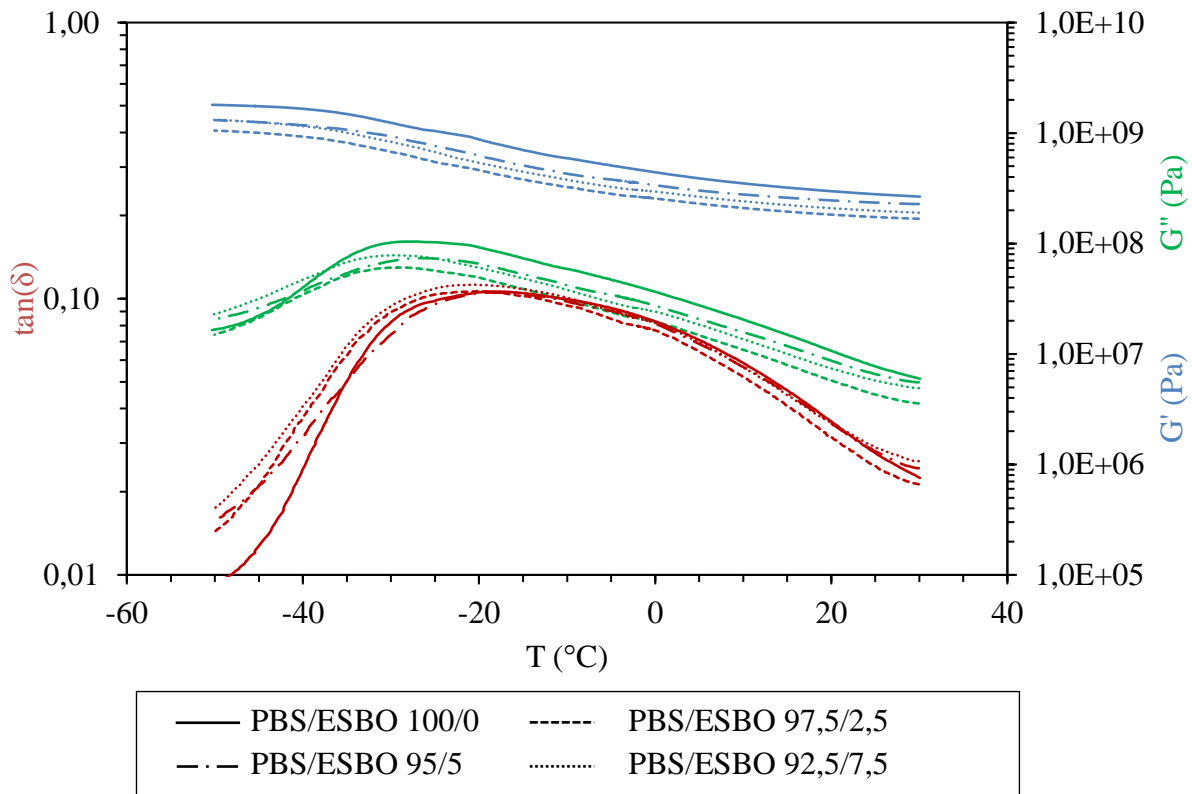
Es wurde epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO) und Polyethylenglycol 600 (PEG600) als Weichmacher getestet. Der Einfluss der Weichmacher auf das mechanische Verhalten des Polybutylensuccinats wurde mittels DMA in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die verwendeten Polybutylensuccinate sind in Tabelle 17 charakterisiert.

Tabelle 17: Eigenschaften der verwendeten Polybutylensuccinate, a: DMA Messung, G'' Maximum als T_g ausgewertet, η_0 bei 150 °C.

Wert	PBS (ESBO)	PBS (PEG600)
M_w (g·mol ⁻¹)	48.500	37.500
M_n (g·mol ⁻¹)	13.000	21.000
η_0 (Pa·s)	35,4	19,50
$T_g^{(a)}$ (°C)	-26,6	-26,5
T_m (°C)	113,3	112,9
T_c (°C)	66,8	68,0
T_{cc} (°C)	93,3	93,4

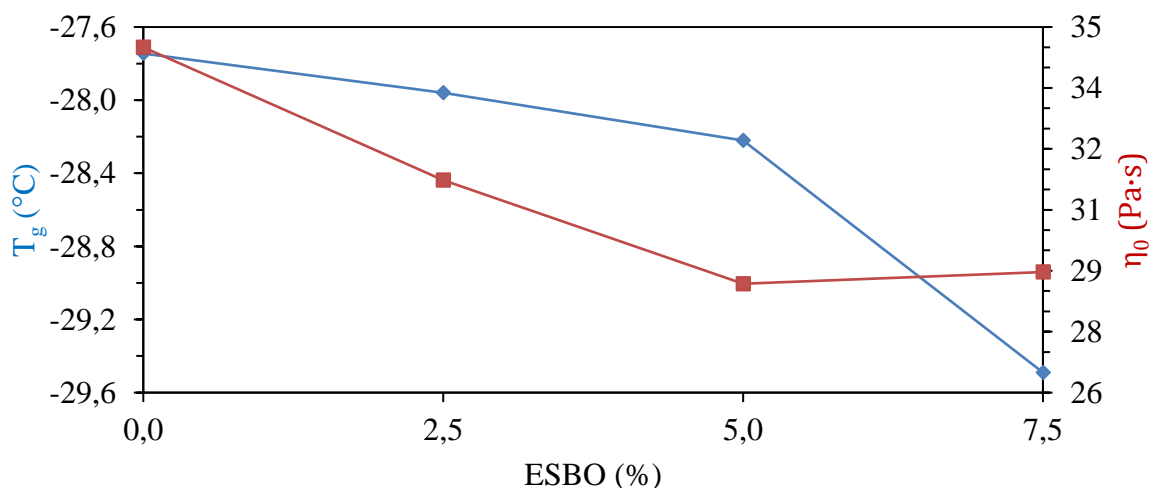
5.5.1 EPOXIDIERTES SOJABOHNENÖL (ESBO)

Epoxidiertes Sojabohnenöl ist eine Fettsäure, bei der die ungesättigten Kohlenstoffdoppelbindungen epoxidiert wurden.^[287] ESBO wird üblicherweise als Weichmacher für z.B. PVC^[187] oder PLA^[288] verwendet. Zur Untersuchung des Einflusses von ESBO auf das PBS wurde dieses mit ESBO in Verhältnissen von 97,5/2,5, 95/5 und 92,5/7,5 gemischt. Die Analyse der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von dem Weichmacheranteil und der Temperatur wurde mittels DMA durchgeführt. Die DMA Messungen der PBS/ESBO Blends sind in Abbildung 62 dargestellt.



Die Ergebnisse zeigen, dass das Speichermodul G' wie auch das Verlustmodul G'' durch die Beimischung von ESBO absinkt und PBS somit weicher wird. Die Absenkung der Modulwerte oberhalb des Glasübergangspunktes ist mit 2,5 % ESBO am stärksten ausgeprägt. Der Einsatz von höheren Weichmacherkonzentrationen führt zu keiner größeren Abnahme der Modulwerte. Aufgrund der schlechten Mischbarkeit des ESBOs mit PBS führen Inhomogenitäten innerhalb der Probenkörper unter Umständen zu verfälschten Ergebnissen.

Neben den mechanischen Eigenschaften wurde der Einfluss auf die Viskosität und den T_g des Polybutylensuccinats untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt.



Der T_g der Blends fällt mit zunehmender Beimischung von ESBO ab. Mit 7,5 % ESBO beträgt die Abnahme 1,8 °C. Der Abfall mit 2,5 % und 5 % fällt erwartungsgemäß mit 0,2 °C und 0,5 °C geringer aus.

Die Viskosität kann mit 2,5 % ESBO von 34,9 auf 31,2 Pa·s gesenkt werden und fällt mit 5 % ESBO auf 28,7 Pa·s. Bei 7,5 % Weichmacher liegt die Viskosität bei 28,9 Pa·s und somit leicht höher als mit 5 % ESBO, was vermutlich auf die schlechte Mischbarkeit des ESBOs mit dem PBS zurückzuführen ist.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit ist ESBO für PBS als Weichmacher nicht geeignet. Die schlechte Mischbarkeit führt zu einer inhomogenen Verteilung und ist vermutlich auch für die geringen Effekte von ESBO auf die mechanischen Eigenschaften, die Viskosität und den Glasübergangspunkt des PBS verantwortlich. In der Literatur wird die schlechte Mischbarkeit von ESBO mit PBS bestätigt. Allerdings konnte Zhao *et al.* die mechanischen Eigenschaften von PBS mit ESBO deutlich verbessern und unter anderem die Bruchdehnung vervielfachen. Die Ergebnisse sind nicht direkt vergleichbar, da hochmolekulares, mittels Isocyanaten kettenverlängertes, industriell hergestelltes PBS verwendet wurde.^[190]

5.5.2 POLYETHYLENGLYCOL 600 (PEG600)

Polyethylenglycol hat weitreichende Anwendungen und wird auch als Weichmacher für Polymere verwendet.^[184,289] Um den Einfluss des PEG600 auf das PBS zu untersuchen wurden PBS/PEG600 Mischungen im Verhältnis von 92,5/7,5, 95/5, 90/10 und 85/15 hergestellt und in Abhängigkeit von der Temperatur mittels DMA vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 zusammengefasst.

Die Kurven zeigen, dass die Speichermodule G' mit zunehmendem Anteil an PEG600 über den gesamten Temperaturbereich sinken, was qualitativ mit einer abnehmenden Härte korreliert. Die Verlustmodule G'' der Blends nehmen im Bereich von ca. -30 bis 20 °C niedrigere Werte an als die Referenz. Außerhalb dieses Bereichs steigen die G'' -Werte im Vergleich zu der Referenzprobe ohne Weichmacher. Dieses Verhalten macht sich bei $\tan(\delta)$ bemerkbar. Die Werte der Blends liegen durchgehend oberhalb der Referenzkurve. Der deutlich sichtbare Anstieg der $\tan(\delta)$ Werte oberhalb und unterhalb des Glasübergangspunktes deutet auf eine höhere Flexibilität bei schwächerer Kohäsion hin.^[290]

Mit PEG600 kann gezielt Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von PBS genommen werden. Das PBS wird durch das PEG600 weicher und flexibler, was aufgrund der hohen Härte und Sprödigkeit des reinen PBS vorteilhaft ist. Probleme bei der Mischbarkeit wurden nicht beobachtet. Augenscheinlich mischt sich auch ein Anteil von 15 % noch problemlos im PBS.

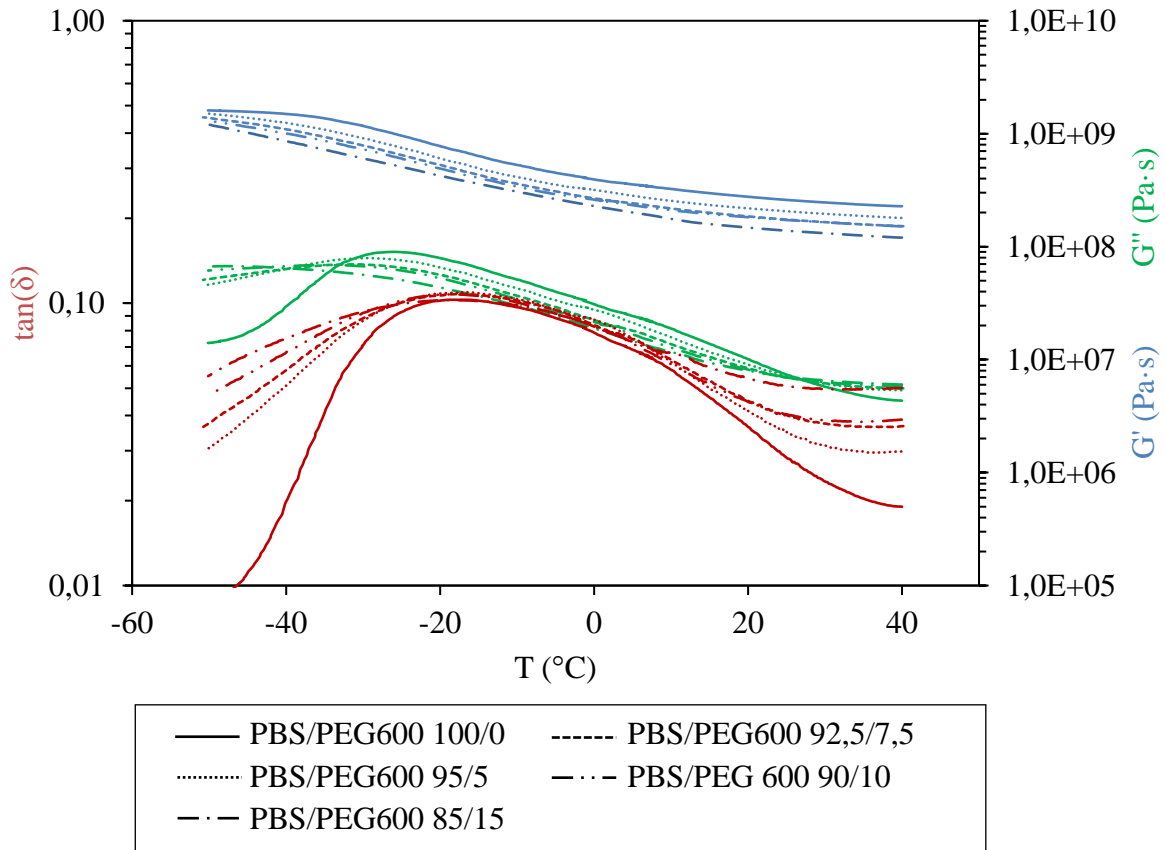


Abbildung 64: DMA Messungen der PBS/PEG 600 Blends.

Der Einfluss von PEG600 auf die Viskosität und den T_g des Polybutylensuccinats ist in Abbildung 65 dargestellt.

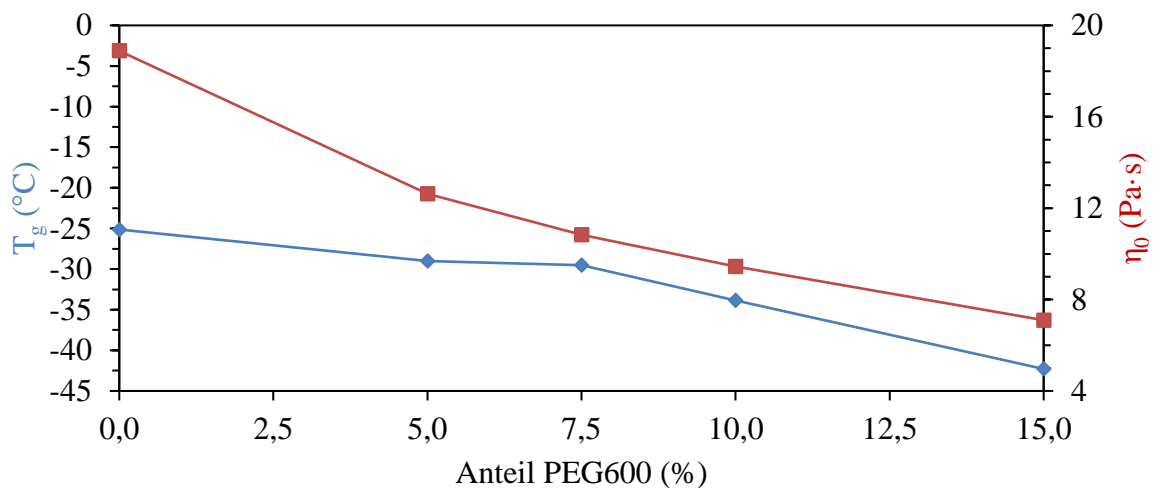


Abbildung 65: Viskositäten und Glasübergangspunkte der PBS/PEG600 Blends, η_0 bei 150,0 °C.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Viskositäten mit zunehmenden PEG600 Anteilen abnehmen. Der Wert kann von 18,9 Pa·s für reines PBS auf bis zu 7,1 Pa·s für einen PEG600 Anteil von 15 % gesenkt werden. Die Glasübergangspunkte nehmen ebenfalls mit zunehmendem Anteil von PEG600 ab. Mit 15 % PEG600 liegt der T_g bei -42,2 °C. Das reine PBS hat einen

deutlich höheren T_g von $-25,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Wert für 7,5 % PEG600 ist nur leicht niedriger als der für 5 %. Der Grund für die sehr ähnlichen Werte konnte nicht abschließend geklärt werden. Das Verhalten deckt sich aber mit den DMA Untersuchungen, die ebenfalls zu fast identischen Modulwerten bei 7,5 und 5 % PEG600 führen.

PEG600 zeigt ein gutes Potenzial als Weichmacher für PBS. Die Abnahme der Härte in Verbindung mit einer zunehmenden Flexibilität und Senkung der Viskosität sowie des Glasübergangspunktes ermöglichen eine effektive Anpassung der Eigenschaften des Polybutylensuccinats. Darüber hinaus konnte auch mit einem Anteil von 15 % PEG600 keine Entmischung beobachtet werden.

5.6 THERMISCHE LANGZEITSTABILITÄT UND STABILISIERUNG VON POLYBUTYLENSUCCINAT

Die thermische Stabilität ist ein entscheidender Parameter für die Anwendbarkeit der Polyester in oder als Schmelzklebstoffe. Bei der industriellen Verarbeitung von Schmelzklebstoffen werden diese in der Regel in geschmolzener Form vorgehalten. Je nach Prozess können mehrere Stunden, im Extremfall Tage vergehen, bevor der Klebstoff aus den beheizten Tanks vollständig verarbeitet wurde. Gemäß den Zielparametern (vgl.3.1.1) soll die Viskosität bei thermischer Belastung über 48 h nicht mehr als 15 % abnehmen oder ansteigen. Aufgrund der ausgewogenen Eigenschaften und dem großen Potenzial für eine Anwendung in Schmelzklebstoffen wurde das PBS für die Untersuchungen der thermischen Stabilität und der Stabilisierung herangezogen. Das hier verwendete PBS ist in Tabelle 18 charakterisiert.

Tabelle 18: Eigenschaften des verwendeten PBS für die Stabilitäts- und Stabilisierungsversuche, a: DMA Messung, G'' Maximum als T_g ausgewertet, η_0 bei 150,0 °C.

Wert	PBS
M_w (g·mol ⁻¹)	48.000
M_n (g·mol ⁻¹)	19.500
η_0 (Pa·s)	37,0
$T_g^{(a)}$ (°C)	-29,9
T_m (°C)	113,0
T_c (°C)	62,6
T_{cc} (°C)	92,5

Als Stabilisatoren wurden üblicherweise eingesetzte Verbindungen verwendet und erstmalig epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO) mit PBS getestet. *Bis*(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (BDICDI), Bioadimide 500 XT (BioA) und *Bis*(2,4-di-*tert*-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (BTBP) wurden als etablierte Additive genutzt. Die einzelnen Stabilisatoren wurden in verschiedenen Konzentrationen direkt im Rheometer bei 150 °C von Hand in die PBS Schmelze eingerührt. Von den so hergestellten Proben wurde über 15 h bei 150 °C die Viskosität kontinuierlich aufgezeichnet. Die Messungen wurden unter getrockneter Luft durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen wurden die besten Versuche erneut über 48 h bei 150 °C wiederholt.

Die Ergebnisse der Stabilitätstests sind in Abbildung 66 für BDICDI dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die prozentualen Änderungen der Viskosität über die Zeit in Bezug auf den Anfangswert aufgetragen. Die Anfangs- und Endviskositäten sind in Tabelle 19 zu finden. Abbildung 66 kann entnommen werden, dass nicht stabilisiertes PBS deutlich abbaut. Nach 15 h verringert sich die Viskosität um ca. 25 %. Die Kurvenverläufe der additvierten Proben zeigen generell eine ausgeprägte Abnahme der Viskosität direkt zu Beginn der Messungen. Dieser Abfall könnte durch eine schlechte oder langsame Mischbarkeit des Additivs mit der Schmelze zustande kommen. Die langsame Verteilung des vergleichsweise niederviskosen Additivs in der Polymerschmelze könnte die Abnahme der Viskosität im Anfangsbereich der Messung verursachen.

Auf die Abnahme folgend kommt es besonders mit höheren Konzentrationen des Additivs zu einem Anstieg der Viskosität. Eventuell wird der Anstieg durch den Einbau des sterisch anspruchsvollen Additivs in die Polymerketten erzeugt. Mit 0,5 % BDICD wird die Stabilität der Viskosität zu Beginn der Messung merklich erhöht. Nach ca. 7,5 h gleicht sich die Viskosität der des reinen Polybutylensuccinats an und verläuft identisch für die restliche Messzeit.

Mit 1 % und 2 % BDICDI bleibt die Viskosität über die gesamte Messdauer stabiler als bei der Referenzprobe. Aufgrund eines stärkeren Abfalls der Viskosität mit 2 % BDICD zu Beginn der Messung ist der Viskositätsverlust nach ca. 5 h etwas größer als mit 1 % Stabilisator. Nach 15 h liegt der Verlust bei der Viskosität mit 1 % Additiv bei 21,3 % und mit 2 % bei 16,1 %. Mit 3 % Additiv kann bereits eine gute Stabilisierung mit einem Verlust von 6,3 % nach 15 h erreicht werden. Mit 4 % Additiv ist der Anstieg der Viskosität im ersten Drittel der Messung am stärksten ausgeprägt, sodass nach ca. 5 h der Ausgangswert wieder erreicht wird. Da der Stabilisator durch Hydrolyse zunehmend verbraucht wird, kann im weiteren Verlauf der Messung die Hydrolyse des Polybutylensuccinats nicht vollständig verhindert werden, wodurch die Viskosität abnimmt. Nach 15 h beträgt der Verlust 4,7 %.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit 3 und 4 % BDICD eine effektive Stabilisierung der Viskosität über 15 h erreicht wird.

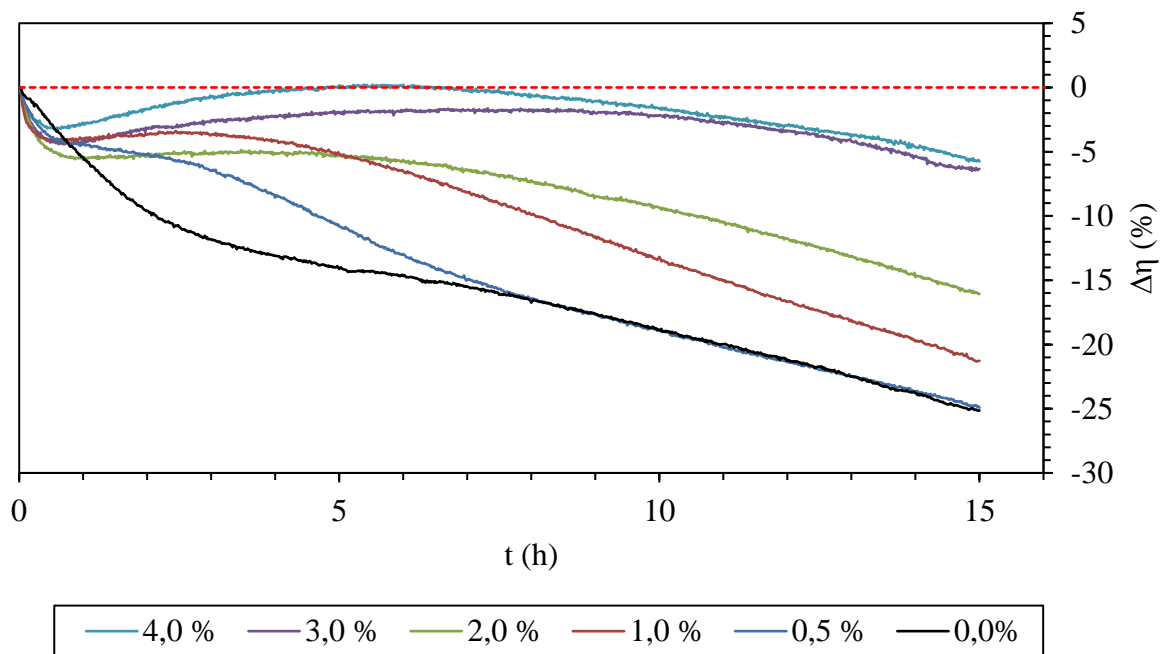


Abbildung 66: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und PBS mit BDICD. Gemessen bei 150 °C und 0,5 s⁻¹, Platte-Platte 25 mm, 1000 µm Spalt.

Tabelle 19: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit BDICD, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.

BDICD (%)	η_{t0} (Pa·s)	η_{t1} (Pa·s)	$\Delta\eta$ (%)
0,0	37,2	27,8	-25,3
0,5	37,1	27,8	-24,9
1,0	37,2	29,3	-21,3
2,0	36,5	30,6	-16,1
3,0	35,7	33,4	-6,3
4,0	34,6	33,4	-4,7

BioA wurde als polymeres Carbodiimid ebenfalls in verschiedenen Konzentrationen als Stabilisator für PBS getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 und Tabelle 20 zusammengefasst.

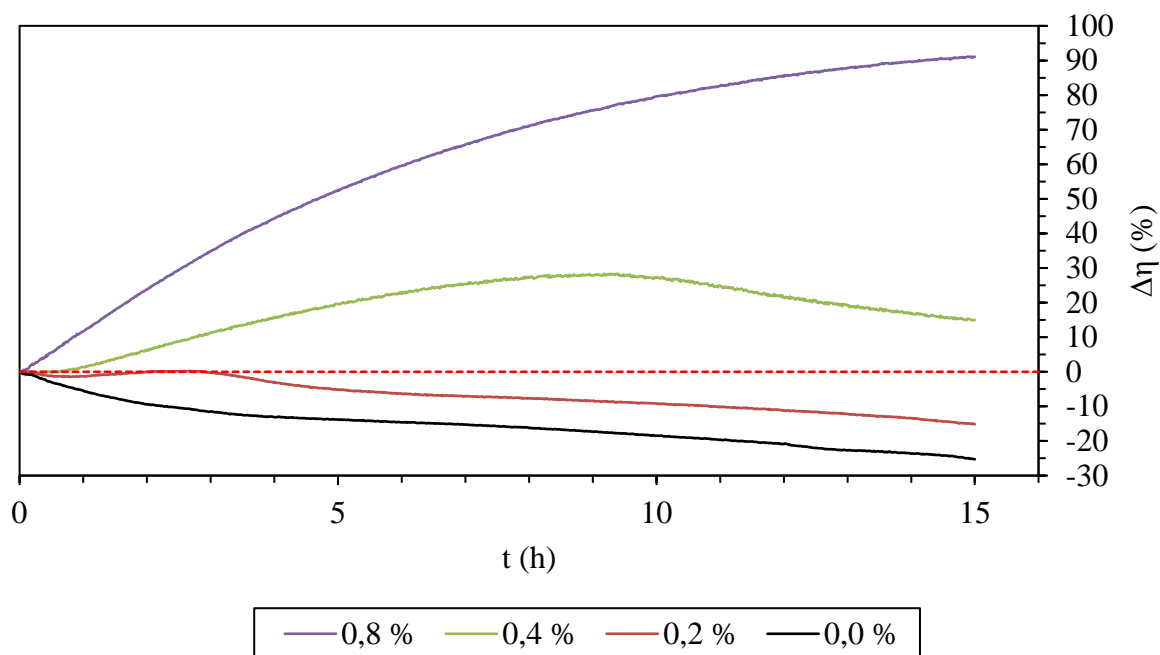


Abbildung 67: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und PBS mit BioA.

Tabelle 20: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit BioA, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.

BioA (%)	η_{t0} (Pa·s)	η_{t1} (Pa·s)	$\Delta\eta$ (%)
0,0	37,2	27,8	-25,3
0,2	38,9	33,0	-15,1
0,4	41,3	47,5	+15,0
0,8	43,5	83,0	+101,1

Bei den Kurven der stabilisierten Proben kann im Anfangsbereich kein Abfall der Viskosität beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die mit BDICD beobachteten abfallenden Viskositäten zu Beginn der Messungen mit dem verwendeten Stabilisator zusammenhängen. Mit 0,2 % BioA bleibt die Viskosität über einen Zeitraum von 3 h stabil, gefolgt von einem deutlichen Abfall. Der Viskositätsverlust bleibt über den gesamten Messzeitraum oberhalb der nicht stabilisierten Referenzprobe. Nach 15 h beträgt der Verlust 15,1 %, während reines PBS

einen Verlust von 25,3 % hat. Das Ergebnis mit 0,2 % BioA verfehlt den Zielparameter nur knapp um 0,1 %, sofern ein Zeitraum von 15 h ausreichend ist. Höhere Konzentrationen des Stabilisators erzeugen einen Anstieg der Viskosität. Gründe hierfür sind Kettenverlängerungen und Quervernetzung, die durch das polymere Carbodiimid ermöglicht werden. Mit 0,4 % kommt es zu einem schnellen Anstieg der Viskosität, der nach ca. 9 h ein Maximum mit einer um 30 % höheren Viskosität im Vergleich zum Startwert erreicht. Dem Maximum folgt ein langsamer Abfall, der nach 15 h zu einer um 15,0 % höheren Viskosität führt. Mit 0,8 % ist der Anstieg der Viskosität nochmals stärker ausgeprägt. Nach 15 h hat sich die Viskosität ungefähr verdoppelt. Mit 0,8 % BioA ist die Menge an Stabilisator ausreichend, um über die gesamten 15 h einen Molmassenaufbau zu erzeugen.

BioA zeigt ein gutes Potenzial, um die Molmasse bzw. die Viskosität von PBS durch Kettenverlängerungen und Quervernetzungen zu erhöhen. Um eine stabile Viskosität einzustellen, ist BioA allerdings nicht geeignet.

BTBP wurde als phosphorhaltiger Stabilisator getestet. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 68 und Tabelle 21. Die Kurven der modifizierten PBS-Proben zeigen einen Abfall direkt zu Beginn der Messung. Wie bereits für BDICD diskutiert, wird dieser vermutlich durch Schwierigkeiten bei der Präparation der Proben verursacht. Bei allen Proben erzeugt BTBP nach dem Abfall zu Beginn der Messung einen kontinuierlichen Anstieg der Viskosität über die Messzeit. Das Maß des Anstiegs ist von den eingesetzten Mengen an Stabilisator unabhängig. Die Kurvenverläufe sind nahezu identisch und lassen keinen Trend erkennen. Der Anstieg ist auf den Einbau des sterisch anspruchsvollen Stabilisators in die Polymerketten zurückzuführen. Dass die Konzentration des BTBP keinen Einfluss auf die Kurvenverläufe hat, lässt sich vielleicht über die Wirkungsweise des Stabilisators erklären (vgl. 2.6.3). BTBP reagiert mit Alkoxyradikalen, die sich innerhalb der Polymerketten bilden. Deren Bildung ist bestimmend für den Einbau des Stabilisators in die Polymerketten bzw. dem sich daraus ergebenden Anstieg der Viskosität. Die Bildung der Hydroperoxide wird nicht durch den Stabilisator beeinflusst, sondern ist von der Menge des vorhandenen Sauerstoffs und den Messbedingungen, insbesondere der Temperatur, abhängig.

Es sind offensichtlich bereits 0,2 % an BTBP ausreichend, um den kontinuierlichen Anstieg über 15 h zu ermöglichen. Eine konstante Viskosität ist durch die beschriebenen Effekte mit BTBP nicht einstellbar.

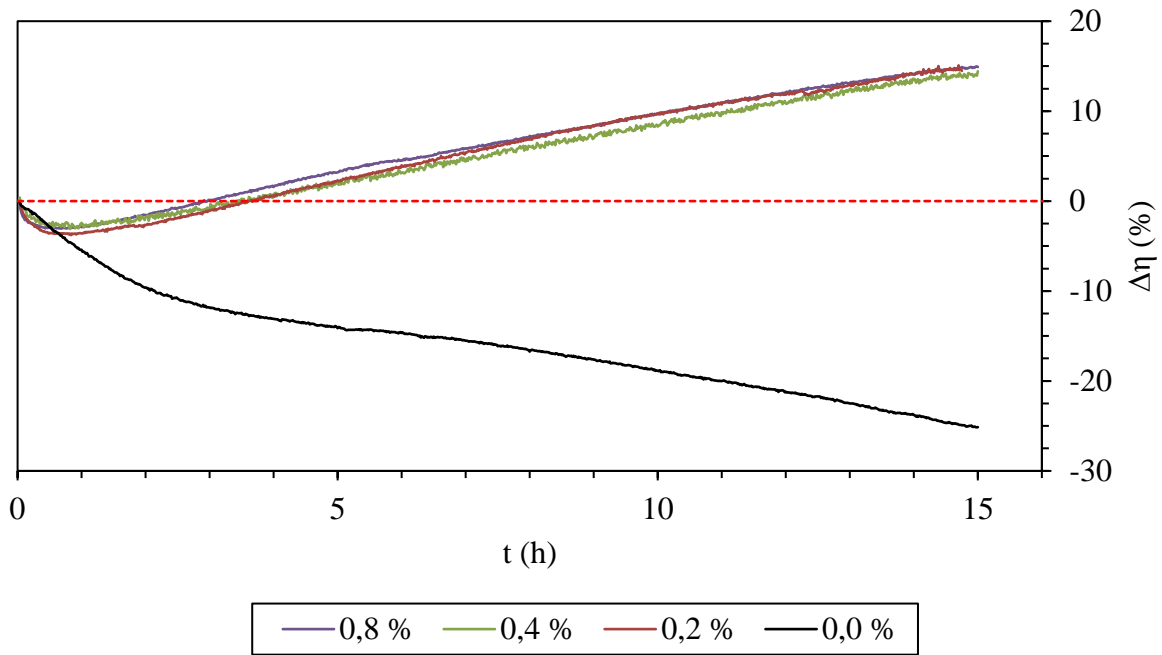


Abbildung 68: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und PBS mit BTBP.

Tabelle 21: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit BTBP, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.

BTBP (%)	η_{t0} (Pa·s)	η_{t1} (Pa·s)	$\Delta\eta$ (%)
0,0	37,2	27,8	-25,3
0,2	37,7	43,2	+14,5
0,4	36,7	42,0	+14,4
0,8	35,0	40,2	+14,9

Neben den Tests der einzelnen Stabilisatoren wurden auf Basis der vorherigen Ergebnisse Kombinationen der Stabilisatoren getestet. Der Testzeitraum wurde auf 48 h ausgedehnt, um Ergebnisse zu erzielen, die den Zielparameter abdecken (vgl. 3.1.1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 und Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit Kombinationen von Stabilisatoren, t_0 : 60 s, t_1 : 48 h.

Probe	η_{t0} (Pa·s)	η_{t1} (Pa·s)	$\Delta\eta$ (%)	BDICD (%)	BioA (%)	BTBP (%)
PBS-C 1	36,3	41,6	+14,5	3,0	0,4	0,4
PBS-C 2	36,4	39,9	+9,6	3,0	0,2	0,4
PBS-C 3	37,0	36,9	-0,5	3,0	0,2	0,2
PBS-C 4	36,4	25,7	-29,3	3,0	0,2	0,0
PBS-BioA 0,4	41,9	31,6	-24,5	0,0	0,4	0,0
PBS-BTBP 0,4	35,5	51,4	+44,6	0,0	0,0	0,4
PBS-BDICD 3,0	35,9	20,3	-43,5	3,0	0,0	0,0
PBS	36,9	20,2	-45,2			

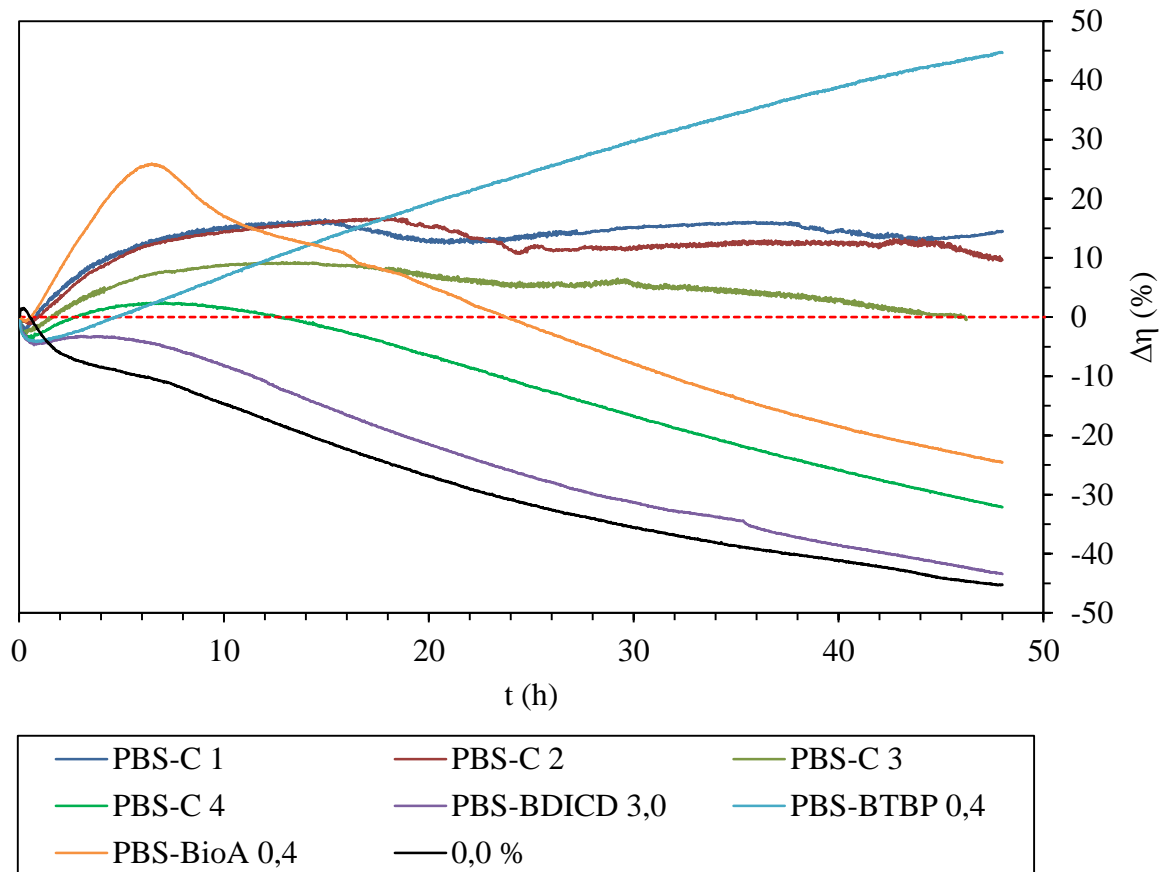


Abbildung 69: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und Kombinationen von BTBP, BDICD und BioA.

Über 48 h baut reines PBS deutlich ab und verliert 45,2 % an Viskosität. Die Verwendung von PBS-C 1, eine Mischung aus 3 % BDICD, 0,4 % BioA und 0,4 % BTBP, führt zu einer Erhöhung der Viskosität zu Beginn der Messung. Der schnelle Anstieg verlangsamt sich mit der Zeit und erreicht nach 14,9 h ein Maximum mit einer Zunahme der Viskosität von 16,5 %. Ab diesem Zeitpunkt bleibt die Viskosität mit einer maximalen Abweichung von 3,5 % für 33,1 h stabil.

Für PBS-C 2 wurde die Menge an BioA auf 0,2 % reduziert. Die Variation hat einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Viskositätskurve. Der Anstieg der Viskosität erreicht ein Maximum nach 18,3 h mit einem Zuwachs von 16,7 %, was dem Ergebnis von PBS-C 1 nahe kommt. Nach dem Maximum stellt sich die Viskosität bei einem stabilen Wert ein. Innerhalb der nächsten 29,7 h sinkt die Viskosität um 6,2 % mit Bezug auf das Maximum. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen PBS-C 1 und PBS-C 2 wurde ein Wert von 0,2 % BioA für weitere Tests gewählt.

Bei PBS-C 3 wurde die Menge an BTBP auf 0,2 % reduziert. Der Viskositätsanstieg zu Beginn ist geringer als bei PBS-C 1 und PBS-C 2. Nach 13,0 h entsteht ein Maximum mit einem Viskositätsanstieg von 9,3 %. Mit Bezug auf das Maximum sinkt die Viskosität über 35 h um 8,9 %.

PBS-C 4 enthält kein BTBP und ist ansonsten identisch zu PBS-C 3. Ohne den phosphorhaltigen Stabilisator ist das PBS deutlich weniger stabil. Zu Beginn des Tests findet

ein leichter Viskositätsanstieg statt, gefolgt von einem schnellen Abbau, der zu einem Viskositätsverlust von 29,3 % über die gesamte Testzeit führt.

Um die synergistische Wirkung der Mischungen zu belegen, wurden die Additive einzeln über 48 h getestet. Mit einzelnen Stabilisatoren kann die Stabilität von PBS-C 1 nicht annähernd erreicht werden. 0,4 % BioA führt nach 48 h zu einem Verlust von 24,5 %. Mit einer Messzeit von 48 h wird deutlich, dass nach dem erreichten Maximum eine kontinuierliche Abnahme der Viskosität stattfindet. 3 % BDICD erzeugt einen Verlust von 43,5 % über 48 h und mit 0,4 % BTBP kommt es zu einer Zunahme von 44,6 %. Die stetige Zunahme der Viskosität mit BTBP wird auch über einen Zeitraum von 48 h beobachtet, was sich mit den Messungen über 15 h deckt. Mit den Mischungen PBS-C 1, PBS-C 2 und PBS-C 3 ist es gelungen, das Viskositätsfenster von ± 15 % über 48 h einzuhalten, wie es in den Zielparametern festgelegt wurde.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Abbaumechanismus des PBS über Hydrolyse und radikalische Prozesse verläuft. Für eine stabile Viskosität ist die Verwendung eines Hydrolyse-Stabilisators (BDICD, BioA) und eines Radikalfängers (BTBP) nötig. Nur durch die Unterbindung beider Abbaumechanismen ist es möglich, eine stabile Viskosität einzustellen. Der Aufbau von Molmasse und Viskosität durch den Einbau der Stabilisatoren in die Polymerketten gleicht vermutlich zusätzlich einen Teil des nicht zu vermeidenden Abbaus aus.

Die bisher besprochenen Additive sind bekannte Stabilisatoren. Das in Abbildung 70 verwendete epoxidierte Sojabohnenöl (ESBO) wurde bisher noch nicht als Stabilisator für Polyester untersucht. Üblicherweise wird es als Weichmacher für PVC eingesetzt.^[186,187,291]

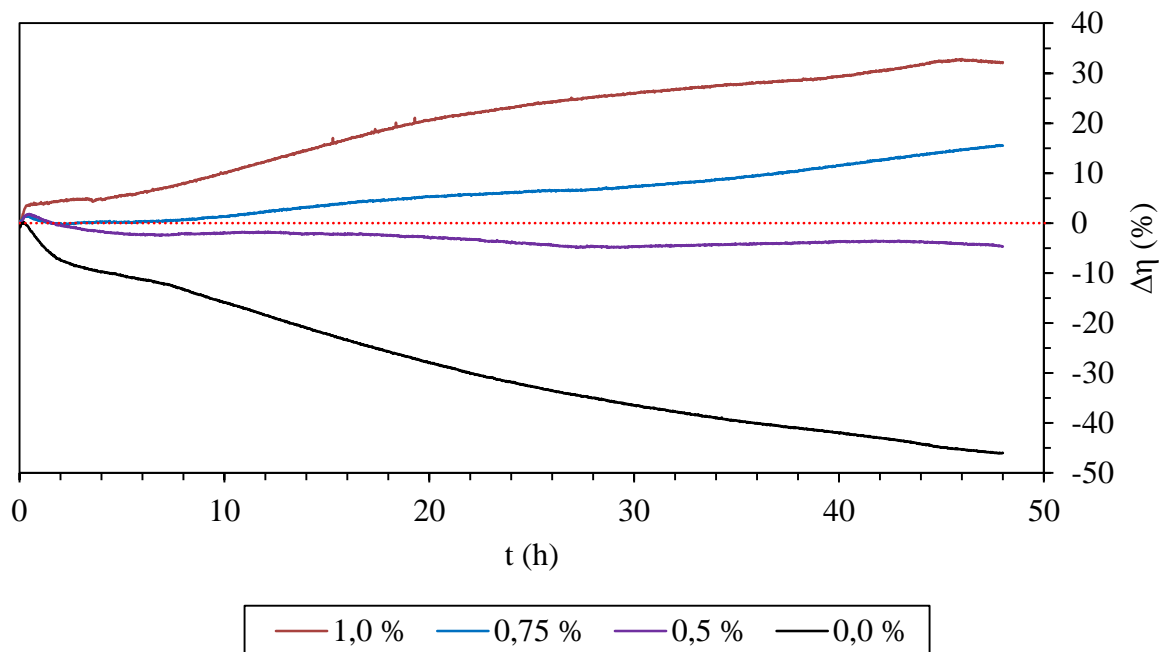


Abbildung 70: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS mit ESBO als Stabilisator.

Tabelle 23: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit ESBO, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.

ESBO (%)	η_{t0} (Pa·s)	η_{t1} (Pa·s)	$\Delta\eta$ (%)
0,0	36,9	20,2	-46,0
0,5	38,9	37,0	-4,7
0,75	37,3	43,1	+15,5
1,0	37,1	49,0	+32,2

ESBO hat gegenüber den bisher vorgestellten Additiven den Vorteil, dass es biobasiert hergestellt wird. Die Biobilanz der Produkte wird nicht negativ beeinflusst. Außerdem ist ESBO für Anwendungen mit Lebensmittelkontakt zugelassen.

Der Viskositätsverlauf über 48 h zeigt, dass mit 0,5 % bereits eine sehr gute Stabilisierung erreicht wird, mit einer Abnahme der Viskosität um 4,7 % nach 48 h. Höhere Konzentrationen an ESBO führen zu einem zunehmenden Anstieg der Viskosität aufgrund von Quervernetzungen. Mit 0,75 % beträgt die Zunahme der Viskosität 15,5 % nach 48 h, was nur knapp oberhalb des Zielparameters von 15 % liegt. Mit 1 % ESBO ist die Zunahme so stark, dass nach ca. 14,5 h der Zielparameter überschritten wird. Die stabilisierende Wirkung des ESBOs ist vermutlich auf die reaktive Epoxidgruppe zurückzuführen. Über diese wird das ESBO vielleicht in das PBS eingebaut, wodurch der Abbau ausgeglichen wird.

Das Ergebnis mit 0,5 % ESBO konnte hier mit keinem anderen einzelnen Additiv oder Mischungen erreicht werden. ESBO zeigt eine sehr gute Eignung als Stabilisator für PBS und ist darüber hinaus biobasiert herstellbar, was ein großer Vorteil im Vergleich zu den getesteten petrochemischen Stabilisatoren darstellt.

5.7 ENTWICKLUNG BIOBASierter SCHMELZKLEBSTOFFE

Die zuvor vorgestellten und diskutierten Ergebnisse bilden die Grundlage für die Entwicklung eines biobasierten Schmelzklebstoffes. Die Untersuchungen der Klebeigenschaften beschränken sich auf PBS und Blends aus PBS und P1,2PS. Die Auswahl basiert auf den vorteilhaften thermischen Eigenschaften des Polybutylensuccinats und der vollständigen Mischbarkeit von PBS und P1,2PS. Zusätzlich wurde der Einfluss von PEG600 auf die Klebeigenschaften des PBS/P1,2PS Blends untersucht. Es wurden DMA Messungen durchgeführt, um die temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften des PBS und der PBS/P1,2PS mit Bezug auf eine Anwendung als Klebstoffe zu betrachten. Erste klebtechnische Untersuchungen wurden ebenfalls durchgeführt.

Mit der DMA kann die Performance eines Schmelzklebstoffes annähernd vorhergesagt werden. Die hier verwendete Messmethode entspricht der im experimentellen Teil dargestellten Methode (vgl. 4.7). Das Speichermodul G' spiegelt die Härte wieder. Das Verlustmodul G'' korreliert, insbesondere mit Bezug auf das Speichermodul, mit der Flexibilität. $\tan(\delta)$ stellt die Balance zwischen dem viskosen und elastischen Verhalten dar und wird zur Abschätzung der Kohäsion und der Flexibilität genutzt. Ein Schmelzklebstoff mit niedrigen $\tan(\delta)$ Werten weist eine hohe Kohäsion bei geringer Flexibilität auf.^[290] Die Bereiche, in denen sich die Modulwerte bewegen sollten, wurden durch die Vermessungen zweier kommerzieller Schmelzklebstoffe ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 dargestellt.

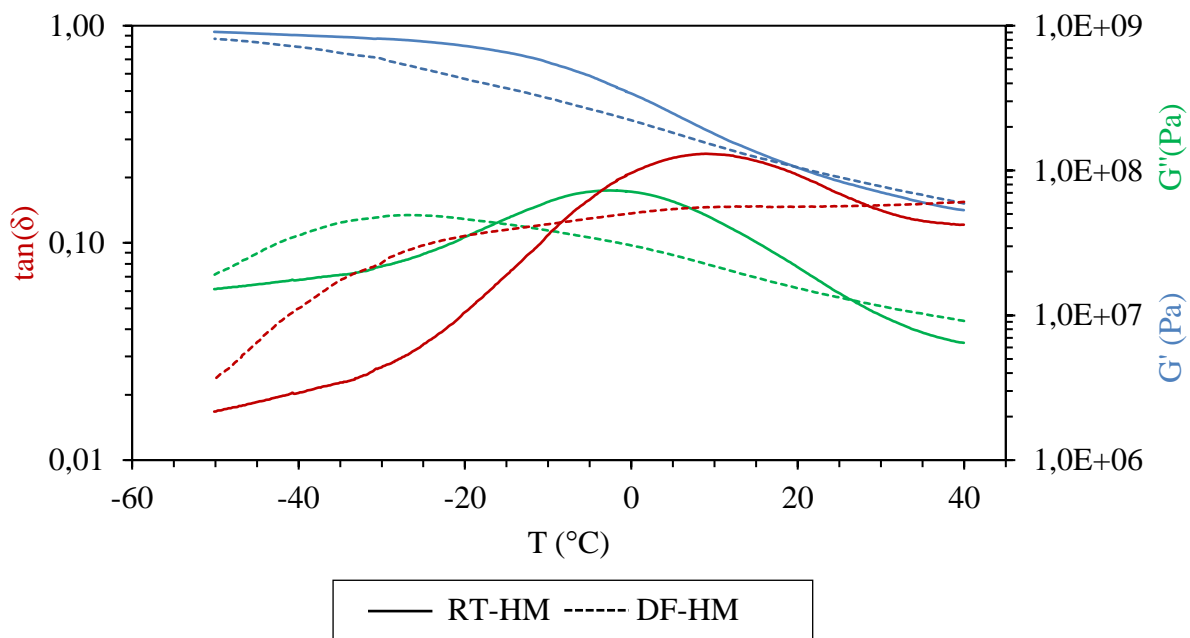


Abbildung 71: DMA Messungen von kommerziellen Schmelzklebstoffen. RT-HM ist ein Klebstoff für Anwendungen bei Raumtemperatur und DF-HM für Tiefkühlanwendungen.

Die thermischen Kennwerte sowie die Viskositäten der kommerziellen Produkte finden sich in Tabelle 24.

Tabelle 24: Thermische Kennwerte und Viskosität zweier kommerzieller Schmelzklebstoffe, η_0 bei 150 °C.

Wert	RT-HM	DF-HM
η_0 (Pa·s)	3,2	1,6
T_g (°C)	-3,9	-28,2
T_m (°C)	67,0	90,9

Bei dem RT-HM Schmelzklebstoff handelt es sich um einen Standard-Klebstoff, der für Anwendungen im Bereich der Raumtemperatur (RT) gedacht ist. Durch den relativ hohen T_g von -3,9 °C ist er nicht für Tiefkühlanwendungen geeignet. Der vergleichsweise niedrige Schmelzpunkt von 67,0 °C schließt Anwendungen bei höheren Temperaturen aus. Bei dem DF-HM Schmelzklebstoff handelt es sich um ein Produkt, das aufgrund des niedrigen Glasübergangspunktes von -28,2 °C und dem hohen Schmelzpunkt von 90,9 °C eine Eignung für Tiefkühlanwendungen und Anwendungen deutlich oberhalb der Raumtemperatur hat. Die Unterschiede der beiden kommerziellen Produkte lassen sich anhand der DMA Kurven in Abbildung 71 nachvollziehen. Obwohl die Modulwerte sich annähernd im gleichen Bereich befinden, unterscheidet sich der Verlauf der Kurven. DF-HM zeigt von hohen zu niedrigen Temperaturen hin einen flachen Abfall von $\tan(\delta)$, der durch den breiten und schwach ausgeprägten T_g ermöglicht wird. Unterhalb des Glasübergangspunktes kommt es zu einem deutlichen Abfall von T_g . Dieser Verlauf zeigt qualitativ, dass DF-HM aufgrund des hohen $\tan(\delta)$ Wertes, bis in den Tiefkühlbereich flexibel bleibt. RT-HM zeigt einen ausgeprägten T_g , wodurch $\tan(\delta)$ weniger konstant verläuft. Die mechanischen Eigenschaften hängen bei dem RT-HM stärker von der Temperatur ab als bei dem DF-HM.

Als praktikable Bereiche für die Modulwerte ergeben sich auf Grundlage der Messungen für G' ein Bereich von 1E+08 bis 1E+09, für G'' 1E+07 bis 1E+08 und für $\tan(\delta)$ Werte von 0,1 bis 0,25.

In Abbildung 72 ist ein mittelmolekulares PBS im Vergleich zu den beiden kommerziellen Schmelzklebstoffen dargestellt. Ein Vergleich der thermischen Eigenschaften und der Viskositäten von PBS mit den beiden kommerziellen Schmelzklebstoffen ist in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Vergleich der thermischen Eigenschaften und der Viskosität von zwei kommerziellen Schmelzklebstoffen und PBS, η_0 bei 150 °C.

Wert	RT-HM	DF-HM	PBS
η_0 (Pa·s)	3,2	1,6	28,2
T_g (°C)	-3,9	-28,2	-26,1
T_m (°C)	67,0	90,9	112,8

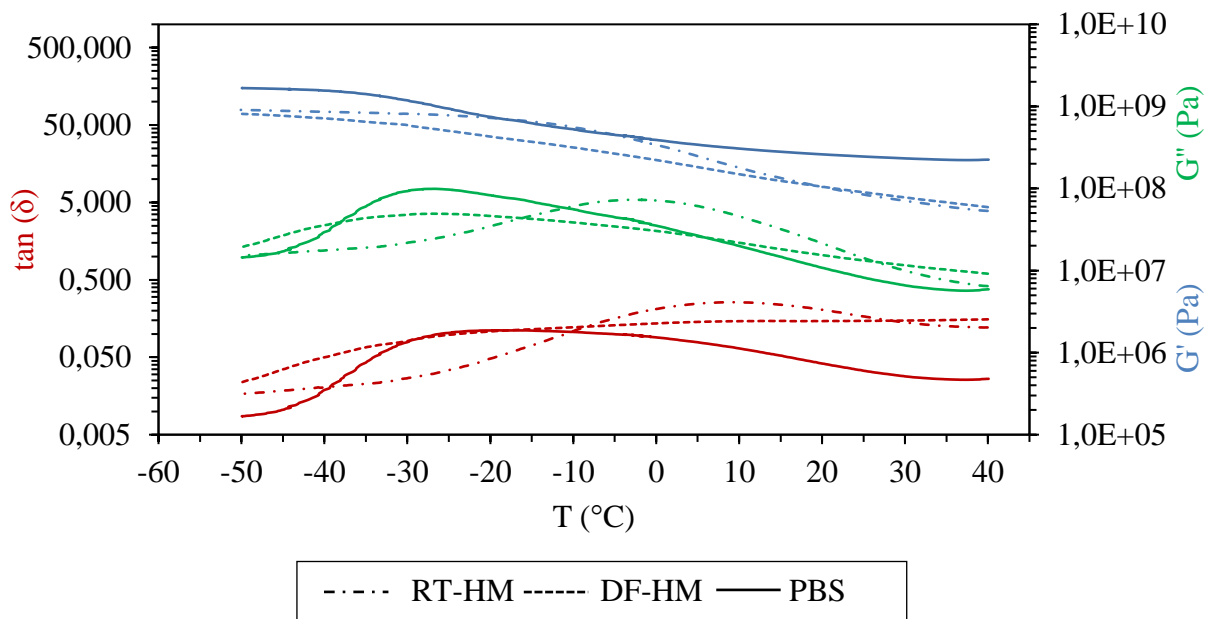


Abbildung 72: Vergleich der DMA-Profile zweier kommerzieller Schmelzklebstoffe mit mittelmolekularem PBS. RT-HM ist ein Klebstoff für Anwendungen bei Raumtemperatur und DF-HM für Tiefkühlanwendungen

Den DMA Messungen kann entnommen werden, dass PBS im Bereich oberhalb von 0 °C höhere Werte für das Speichermodul und somit eine höhere Härte hat. Im Vergleich zu DF-HM ist G' für PBS im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu höheren Werten hin verschoben. Das Speichermodul von RT-HM ist im Bereich von 0 °C bis ca. -10 °C fast identisch mit dem des Polybutylensuccinats. Der $\tan(\delta)$ Wert für PBS ist im Bereich von -10 °C bis 40 °C niedriger als die Werte der kommerziellen Produkte. Im und um den Bereich der Raumtemperatur ist der Unterschied deutlich zu erkennen, was eine zu geringe Flexibilität des Polybutylensuccinats in diesem Temperaturbereich andeutet. Im Tiefkühlbereich zwischen -10 °C und -30 °C sind die $\tan(\delta)$ Werte des Polybutylensuccinats auf dem Niveau des DF-HM Schmelzklebstoffes, was auf eine gute Eignung des Polybutylensuccinats im Tiefkühlbereich hindeutet.

Tabelle 25 ist zu entnehmen, dass die Viskosität des verwendeten Polybutylensuccinats mit 28,2 Pa·s deutlich höher ist als die der kommerziellen Produkte mit 3,2 bzw. 1,6 Pa·s. Dies kann bei der industriellen Verklebung zu Problemen bei der Verarbeitung führen. Der T_g des Polybutylensuccinats liegt im Bereich des Glasübergangspunktes von DF-HM, was eine Verwendung im Tiefkühlbereich begünstigt. Der T_m von PBS ist mit 112,8 °C höher als der der kommerziellen Klebstoffe und ermöglicht Anwendung deutlich oberhalb der Raumtemperatur.

DMA Messungen sind gut geeignet, um die mechanischen Eigenschaften über einen breiten Temperaturbereich abzubilden. Es sind allerdings nur Rückschlüsse auf die Härte, Flexibilität und Kohäsion eines Klebstoffes möglich. Um die tatsächlichen Klebeigenschaften zu überprüfen, müssen Verklebungen durchgeführt werden, um auch die wichtigen Wechselwirkungen mit dem Substrat und die sich daraus ergebende Adhäsion beurteilen zu können. Hierzu wurde das PBS mit Pappe verklebt und die Klebeigenschaften durch

Aufreißen der Verklebung bei unterschiedlichen Temperaturen getestet. Die genaue Durchführung ist im experimentellen Teil dieser Arbeit dargestellt (vgl. 4.9). Der Testaufbau lehnt sich an Winkelscherversuche gemäß DIN EN 28510^[255] an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Klebtests mit PBS (η_0 : 28,2 Pa·s) und zwei kommerziellen Klebstoffen, FA1-FA3: starker bis schwacher Faserausriss, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, Auftragstemperatur 150 °C.

Polymer	40 °C	25 °C	5 °C	-20 °C
PBS	A-FA3	FA1-FA2	FA1	FA1
RT-HM	FA2	FA1	FA2	FA3
DF-HM	FA1	FA1	FA2	FA1

Die kommerziellen Klebstoffe zeigen im gesamten Temperaturbereich gute Ergebnisse. Der RT-HM zeigt im niedrigen und hohen Temperaturbereich leichte Schwächen, erzeugt aber immer noch einen Faserausriss. Der DF-HM hat bei allen Temperaturen eine sehr gute Performance.

PBS zeigt bei 5 °C und -20 °C eine sehr gute Klebkraft mit einem starken Faserausriss. Bei 25 °C führt PBS zu einem starken bis mittleren Faserausriss. Bei 40 °C kommt es zu teilweise Adhäsionsversagen und schwachem Faserausriss.

Die Ergebnisse bestätigen die DMA Versuche und belegen die gute Eignung von PBS als Schmelzklebstoff im Bereich unterhalb der Raumtemperatur. Die Klebkraft bei Raumtemperatur ist noch ausreichend, während die Klebkraft bei 40 °C zu gering ist für eine Anwendung als Schmelzklebstoff im Verpackungsbereich. Im Verpackungsbereich wird in der Regel ein starker Faserausriss gefordert, was bei 40 °C mit reinem PBS nicht darstellbar ist. Bei 40 °C ist eine mangelhafte Adhäsion zu beobachten. Die DMA Messungen zeigen, dass PBS bei höheren Temperaturen deutlich härter und spröder ist als die kommerziellen Klebstoffe. Dies führt vermutlich zu einer unzureichenden Wechselwirkung des warmen Substrats mit dem PBS und vermindert die Haftung des PBS auf dem Substrat.

Trotz der überwiegend guten Ergebnisse werden diese durch die zu hohe Viskosität, Härte und Sprödigkeit des Polybutylensuccinats eingeschränkt. Zur Optimierung dieser Parameter wurde das PBS im Verhältnis 75/25, 50/50 und 25/75 mit amorphen P1,2PS verblendet. Die DMA Kurven der Blends und des reinen PBS sind in Abbildung 73 dargestellt.

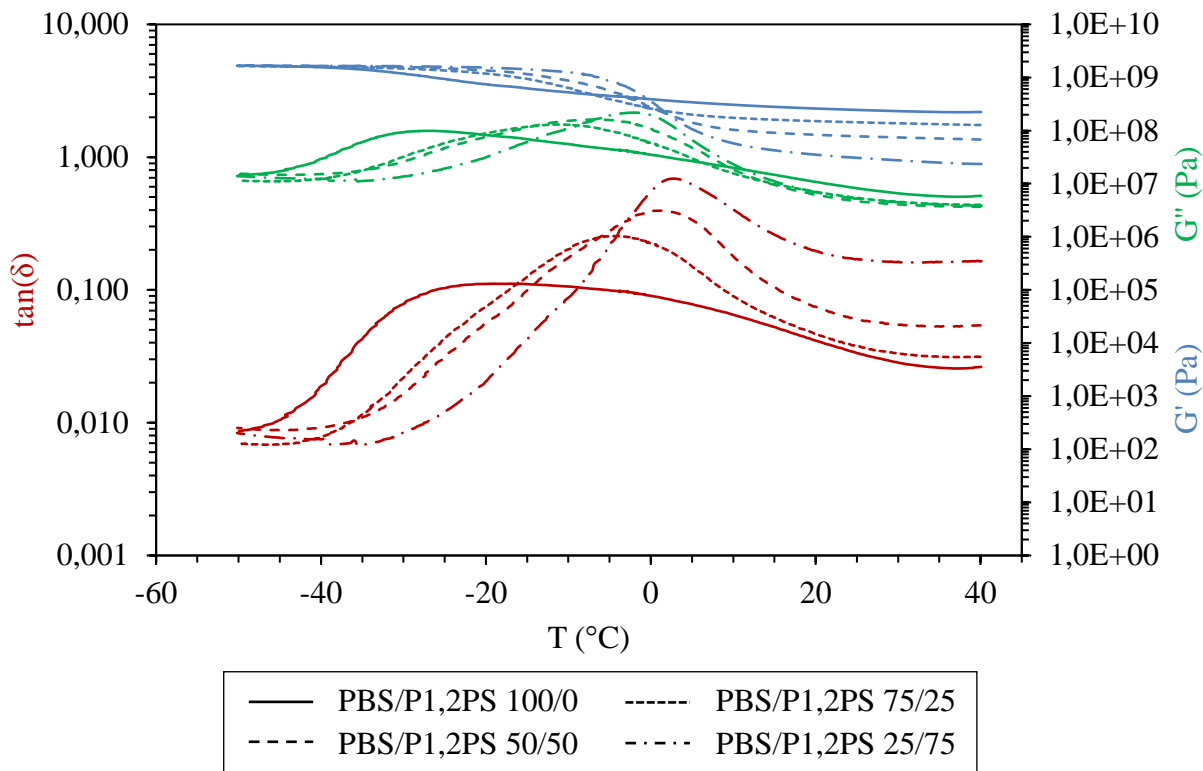


Abbildung 73: Vergleich der DMA Profile von PBS/P1,2PS Blends und reinem PBS.

Das für die Blends verwendete PBS und P1,2PS ist in Tabelle 27 charakterisiert.

Tabelle 27: Charakterisierung des verblendeten Polybutylensuccinats und des P1,2PS, η_0 bei 150 $^{\circ}\text{C}$.

Wert	PBS	P1,2PS
η_0 (Pa·s)	28,2	2,4
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-26,1	-2,5
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	112,8	n.b.

Die DMA Kurven zeigen, dass durch die Verblendung mit P1,2PS bei allen Mischungsverhältnissen die Härte bzw. das Speichermodul oberhalb des Glasübergangspunktes reduziert wird. Reines PBS hat bei 20 $^{\circ}\text{C}$ einen Wert von $2,6\text{E}+08$ Pa für G' , welcher durch die Beimischung von 75 % P1,2PS auf $3,5\text{E}+07$ gesenkt werden kann. Unterhalb des Glasübergangspunktes laufen die Modulwerte für G' zügig auf einen gemeinsamen Wert zu, der dem des Polybutylensuccinats entspricht. P1,2PS wirkt nur bis ca. 0 $^{\circ}\text{C}$ als Weichmacher. Unterhalb dieser Temperatur liegen die Werte für G' teilweise über den des reinen Polybutylensuccinats. Der Verlauf des Speichermoduls spiegelt sich auch beim $\tan(\delta)$ Verlauf wieder. Oberhalb des Glasübergangspunktes steigen die Werte für $\tan(\delta)$ durch die Beimischung von P1,2PS an. Die Erhöhung der $\tan(\delta)$ Werte ist mit Blick auf die vergleichsweise schlechte Flexibilität des reinen PBS von Vorteil. Aufgrund des im Vergleich zum PBS hohen Glasübergangspunktes des P1,2PS von -2,5 $^{\circ}\text{C}$ verschiebt sich der T_g der Blends zu höheren Werten hin. Eine exakte Auswertung des Verhaltens der Glasübergangspunkte und der Viskositäten in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Blends ist in Abbildung 74 dargestellt.

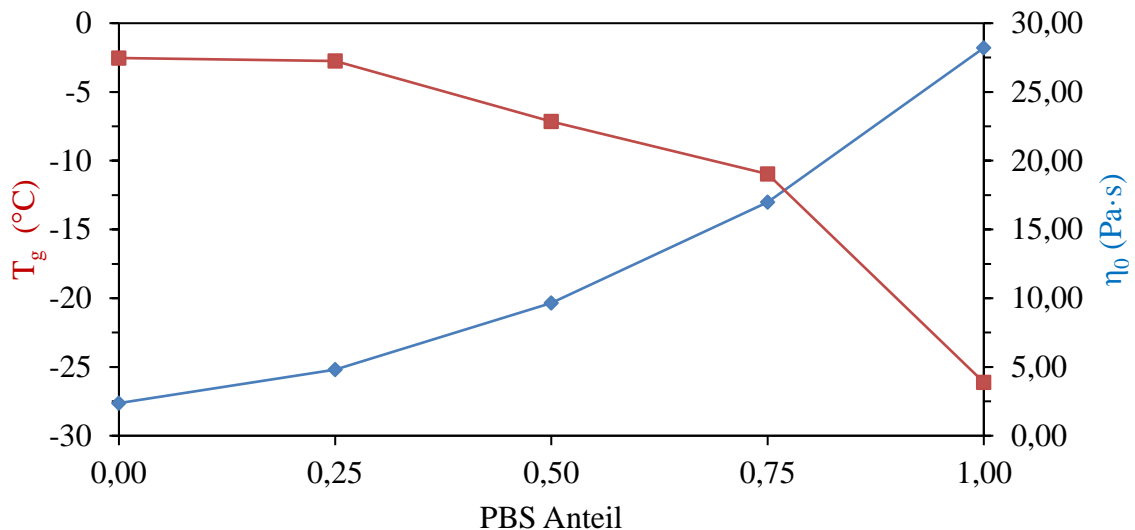


Abbildung 74: Viskositäten und Glasübergangspunkte der Blends aus PBS und P1,2PS, η_0 bei 150 °C.

Die Viskositäten der Blends nehmen mit zunehmenden Anteilen des P1,2PS ab. Die für Schmelzklebstoffe zu hohe Viskosität des reinen Polybutylensuccinats von 28,2 Pa·s liegt bereits bei dem 50/50 Blend nur noch bei 9,7 Pa·s. Der 25/75 PBS/P1,2PS Blend erreicht einen Wert von 4,8 Pa·s. Die Blends zeigen im Vergleich zum PBS eine höhere Flexibilität und eine deutlich niedrigere Schmelzviskosität. Weniger vorteilhaft ist der Anstieg des Glasübergangspunktes durch die Beimischung des P1,2PS, was insbesondere in Tiefkühlanwendungen zu Problemen führen kann.

Die DMA Profile der Blends wurden zur Abschätzung der Anwendbarkeit mit den beiden bereits zuvor aufgeführten kommerziellen Schmelzklebstoffen abgeglichen. Es zeigt sich, dass die hergestellten Blends am ehesten dem RT-HM Schmelzklebstoff entsprechen. Der Vergleich der mechanischen Eigenschaften ist in Abbildung 75 für den 1/1 PBS/P1,2PS Blend und RT-HM dargestellt.

Die DMA Profile zeigen, dass der 1/1 Blend ein Speichermodul hat, dass sich oberhalb von 0 °C den Werten des kommerziellen RT-HM annähert. Bei ca. 0 °C schneiden sich die Kurven für G' von RT-HM und dem Blend und verlaufen bis -20 °C nahezu identisch. Unterhalb von -20 °C steigt das Speichermodul des Blends langsam an und erreicht bei ca. -40 °C das Niveau des reinen Polybutylensuccinats. Der 50/50 Blend entspricht oberhalb von -30 °C deutlich besser dem RT-HM Schmelzklebstoff als das reine PBS. Auch die $\tan(\delta)$ Werte nähern sich im Falle des Blends denen des RT-HM an. Bei 8 °C und -25 °C schneiden sich beide Kurven und verlaufen innerhalb dieses Bereiches auf einem vergleichbaren Niveau. Oberhalb von 8 °C fallen die $\tan(\delta)$ Werte des Blends deutlich ab, liegen aber immer noch näher am kommerziellen Vorbild als das reine PBS.

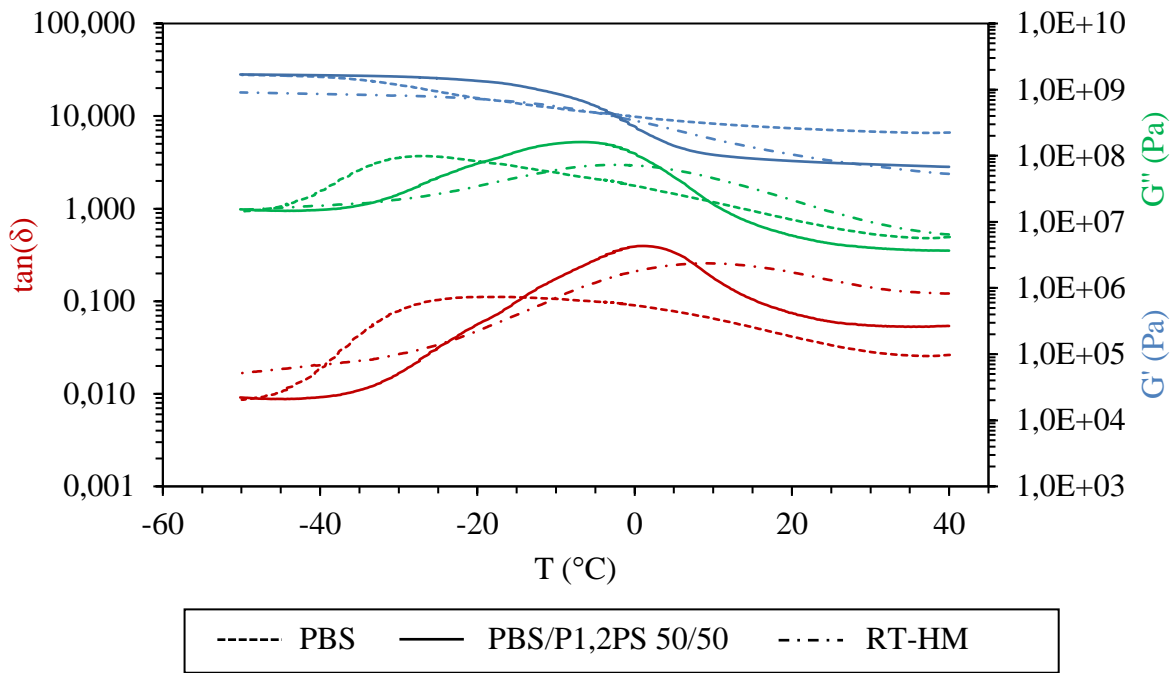


Abbildung 75: Vergleich der DMA Profile des PBS/P1,2PS 50/50 Blend, reinem PBS und RT-HM.

Die Viskosität, die Schmelzpunkte und die Glasübergangspunkte des reinen PBS, P1,2PS, des 50/50 Blends und des RT-HM sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Vergleich der thermischen Eigenschaften und der Viskositäten von zwei kommerziellen Schmelzklebstoffen und PBS, η_0 bei 150°C .

Wert	RT-HM	PBS	P1,2PS	PBS/P1,2PS 1/1
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	3,2	28,2	2,4	9,7
$T_g (^{\circ}\text{C})$	-3,9	-26,1	-2,5	-3,2
$T_m (^{\circ}\text{C})$	67,0	112,8	-	111,4

Der 50/50 PBS/P1,2PS Blend hat eine Viskosität von $9,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, die oberhalb der Viskosität des RT-HM mit $3,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ liegt. Die Viskosität ist aber deutlicher geringer als die des reinen PBS mit $28,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Der T_g des Blends liegt bei $-3,2^{\circ}\text{C}$ und ist nah am T_g des kommerziellen Produktes mit $-3,9^{\circ}\text{C}$. Der Schmelzpunkt des Blends liegt bei $111,4^{\circ}\text{C}$ und ist höher als der des kommerziellen Produktes, was einen weiteren Anwendungsbereich zugänglich macht.

Der Test der Klebeigenschaften des Blends wurde, wie bereits zuvor, durch das Verkleben von Pappe und dem anschließenden Aufreißen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Klebtests mit PBS (η_0 : 28,2 Pa·s), PBS/P1,2PS (η_0 : 9,7 Pa·s), FA 1-FA 3: starker bis schwacher Faserausriss, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, Auftragstemperatur 150 °C.

Polymer	40 °C	25 °C	5 °C	-20 °C
PBS	A-FA 3	FA 1-FA 2	FA 1	FA 1
PBS/P1,2PS 1/1	A-FA 3	FA 2	FA 2	FA 2

Die Klebkraft des Blends ist bei 40 °C identisch mit der des Polybutylensuccinats und kann in beiden Fällen aufgrund von Adhäsionsversagen nicht überzeugen. Bei Raumtemperatur erhält man mit dem Blend einen mittelstarken Faserausriss, während mit dem reinen PBS teilweise ein starker Faserausriss stattfindet. Bei 5 °C und -20 °C erzeugt der Blend einen mittelstarken Faserausriss, während mit dem reinen PBS ein starker Faserausriss auftritt.

Die Testergebnisse zeigen tendenziell eine schlechtere Performance des Blends im Vergleich zu dem reinen PBS. Die Werte des Blends sind aber, außer bei 40 °C, ausreichend, um den Blend als Basis für die Entwicklung eines Schmelzklebstoffes zu nutzen. Zur weiteren Optimierung des Blends, insbesondere zur Senkung des Glasübergangspunktes und Erhöhung der Flexibilität, wurde auf Grundlage der vorherigen Untersuchungen (vgl. 5.5.2) PEG600 als Weichmacher getestet. Der 50/50 PBS/P1,2PS diente als Grundlage und wurde mit PEG600 in verschiedenen Konzentrationen gemischt. Die DMA Analytik der so erhaltenen Blends ist in Abbildung 76 dargestellt.

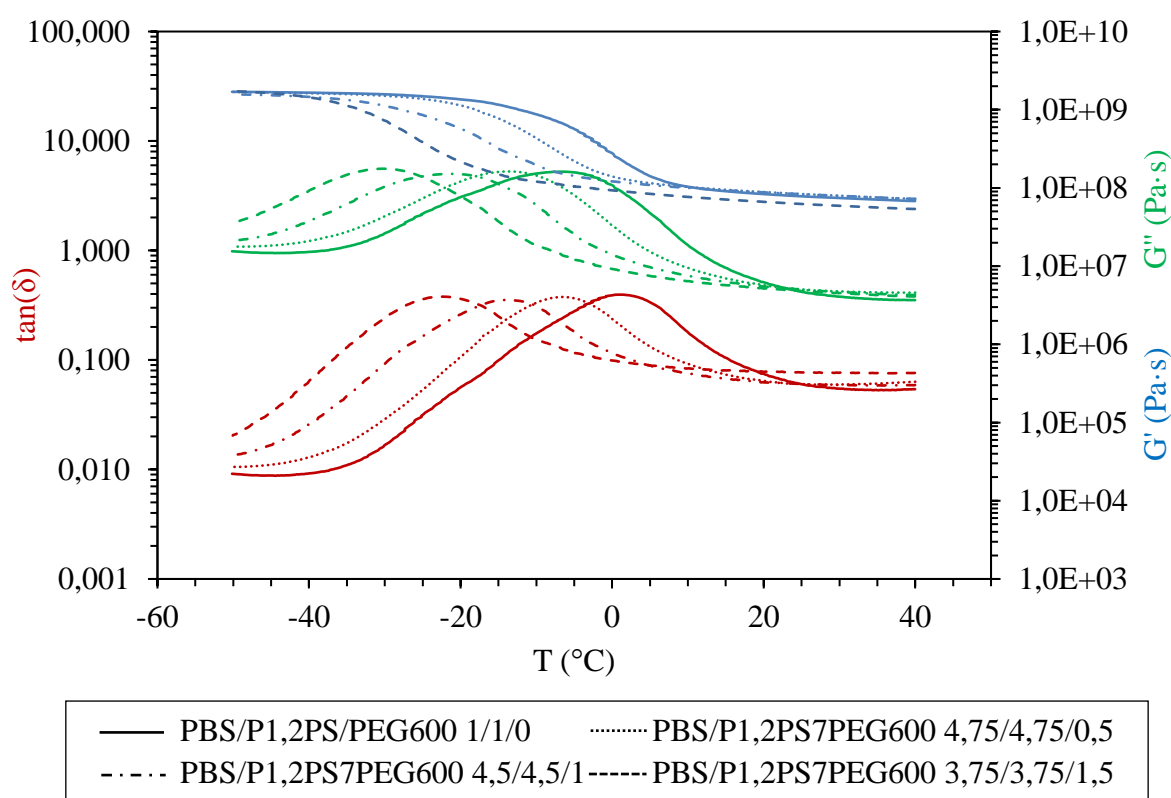


Abbildung 76: DMA Kurven der PBS/P1,2PS/PEG 600 Blends.

Der 50/50 Blend aus PBS und P1,2PS wurde mit 5, 10 und 16,7 % PEG600 gemischt. Der Abfall der Glasübergangspunkte durch PEG600 wird durch die Verschiebung der Maxima von G'' und $\tan(\delta)$ bzw. der Wendepunkte von G' zu niedrigen Temperaturen hin deutlich. Der T_g des 50/50 Blends kann mit 16,7 % PEG600 von $-3,2\text{ °C}$ auf $-29,1\text{ °C}$ gesenkt werden, was eine Anwendung im Tiefkühlbereich ermöglicht. Durch die zunehmende Verschiebung des Glasübergangspunktes hin zu niedrigeren Temperaturen wird auch der Bereich hoher Flexibilität zu niedrigen Temperaturen hin verschoben. Bei Raumtemperatur steigt der Wert für $\tan(\delta)$ nur leicht mit zunehmender Beimischung von PEG600. Bei Raumtemperatur bleibt auch mit dem Weichmacher das Problem der Sprödigkeit bestehen.

Der Einfluss des PEG600 auf die Viskositäten ist in Abbildung 77 dargestellt. Der Weichmacher senkt die Viskosität deutlich. Mit 16,7 % PEG 600 sinkt die Viskosität des PBS/P1,2PS Blends von $9,7\text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf $2,8\text{ Pa}\cdot\text{s}$, was unterhalb der Viskosität des kommerziellen RT-HM Schmelzklebstoffes mit $3,2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ liegt.

PEG600 zeigt eine gute Eignung, um den PBS/P1,2PS Blend flexibler zu machen, den Glasübergangspunkt abzusenken und gleichzeitig die Viskosität herabzusetzen. Die Klebkraft der mit PEG600 modifizierten Blends wurde anhand eines PBS/P1,2PS/PEG 600 Blend im Verhältnis 4,5/4,5/1 getestet. Die Ergebnisse der Test sind in Tabelle 30 aufgeführt und den vorherigen Ergebnissen gegenüber gestellt.

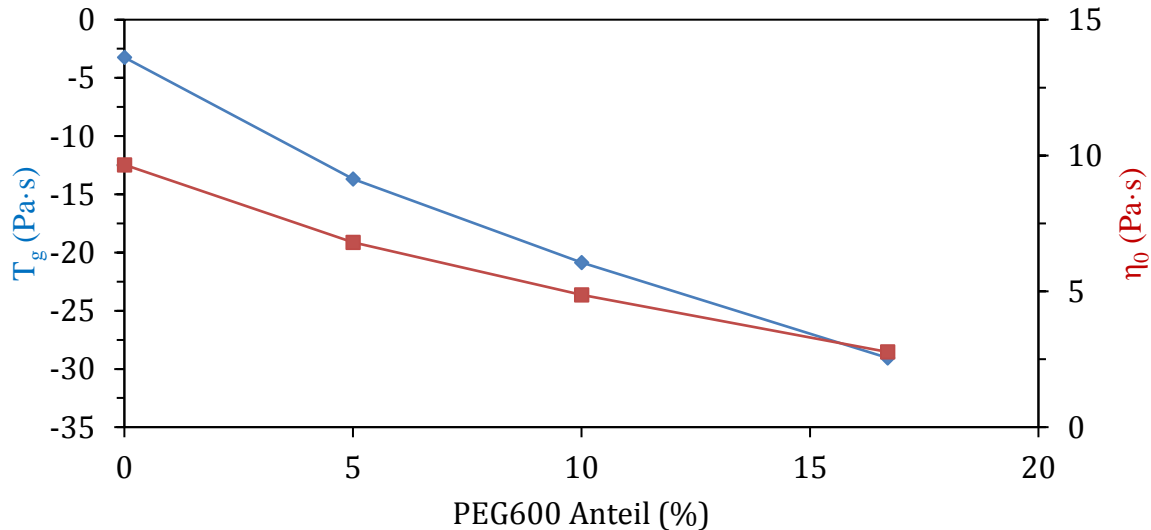


Abbildung 77: Viskositäten und Glasübergangspunkte der Blends aus PBS/P1,2PS/PEG 600, PBS/P1,2PS 1/1, η_0 bei 150 °C .

Tabelle 30: Klebstests mit PBS (η_0 : $28,2\text{ Pa}\cdot\text{s}$), PBS/P1,2PS 1/1 (η_0 : $9,7\text{ Pa}\cdot\text{s}$), PBS/P1,2PS/PEG600 4,5/4,5/1 (η_0 : $4,9\text{ Pa}\cdot\text{s}$), FA 1-FA 3: starker bis schwacher Faserausriss, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, Auftragstemperatur 150 °C .

Polymer	40 °C	25 °C	5 °C	-20 °C
PBS	A-FA 3	FA 1-FA 2	FA 1	FA 1
PBS/P1,2PS 1/1	A-FA 3	FA 2	FA 2	FA 2
PBS/P1,2PS/PEG600 4,5/4,5/1	A-FA 1	FA 1	FA 1	FA 1

Der mit 10 % PEG600 modifizierte Blend liefert bei allen Temperaturen gute Ergebnisse, die bei 40 °C und 25 °C leicht besser sind als die des reinen PBS. Bei 25,5 und -20 °C kommt es beim Lösen der Verklebung zu einem starken Faserausriss, was dem idealen Ergebnis entspricht. Bei 40 °C wird neben dem starken Faserausriss auch Adhäsionsversagen beobachtet, wie es bereits bei den Blends ohne Weichmacher und dem reinen PBS der Fall war. Bei den Ergebnissen muss berücksichtigt werden, dass der PBS/P1,2PS/PEG600 Blend sich relativ leicht und nahezu rückstandslos von der Pappe lösen lässt. Der Weichmacher verhindert einen guten Übertrag, wodurch der kalte Blend sich durch geringe Scherbelastungen von der Pappe ablösen lässt. Nur das ruckartige Auseinanderreißen der verklebten Pappen führt zu den dokumentierten Faserausrissen. Außerdem konnte ein leichtes Eindringen von niedermolekularen Bestandteilen, vermutlich dem PEG600, in die Pappe beobachtet werden, was zum Teil für den schlechten Übertrag verantwortlich ist.

Die gezeigten ersten Ansätze der Klebstoffentwicklung arbeiten das große Potenzial des PBS wie auch der PBS/P1,2PS Blends heraus. Im Falle des Blends aus PBS, P1,2PS und PEG600 wird deutlich, dass PEG600 noch nicht der ideale Weichmacher ist. Die Migration des PEG600 aus dem Klebstoff und in die Pappe ist problematisch. Generell ist die verwendete Methode zur Bestimmung der Kleb-Performance nur als Vorversuch zu sehen, der eine erste Tendenz liefert. Die Ergebnisse sind von der Geschwindigkeit und der Kraft beim Aufreißen abhängig und die objektive Beurteilung des Grades des Faserausrisses schwierig. Für eine abschließende Beurteilung sind genauere Tests nötig.

6 FAZIT UND AUSBLICK

Ziel dieser Arbeit war es, biobasierte Polyester herzustellen, zu charakterisieren und eine Anwendung als Schmelzklebstoff zu untersuchen. Es wurden Syntheserouten für Polybutylensuccinat (PBS), Polyethylensuccinat (PES), Poly-1,2-propylensuccinat (P1,2PS), Poly-2,3-butylensuccinat (P2,3BS) und Poly-1,3-propylensuccinat (P1,3PS) entwickelt und die erhaltenen Produkte charakterisiert.

Die Charakterisierung der Polyester ist eine Hauptleistung dieser Arbeit. Auch wenn das Polybutylensuccinat in der Literatur bereits gut bekannt ist, so sind systematische Charakterisierungen für die weiteren Polyester nicht zu finden. Das Poly-2,3-butylensuccinat wurde wissenschaftlich noch nicht betrachtet und wird hier erstmalig eingehend untersucht. Die Ermittlung der thermischen und rheologischen Eigenschaften und das Aufstellen von Struktur-Wirkungsbeziehungen ergänzt vorhandenes und schafft neues Wissen über die hier untersuchten Polyester. Unter den kristallinen Polyestern hat PBS den höchsten Schmelzpunkt mit 113 °C, gefolgt von PES mit 96 °C und P1,3PS mit 47 °C. Die Glasübergangspunkte liegen zwischen -31 °C für P1,3PS und 8 °C für P2,3BS. Alle Polyester weisen ein newtonsches Fließverhalten im Bereich von 0,1-100 s⁻¹ auf. Die Beziehung zwischen der Molmasse und der Viskosität konnte für die fünf Polyester aufgestellt und modelliert werden.

Das Mischen von Polymeren stellt die einfachste Möglichkeit dar, um Eigenschaften anzupassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das PBS mit den vier weiteren Polyestern gemischt und die Mischbarkeit untersucht. Mittels DMA ist es gelungen, aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Die untersuchten Polymermischungen sind bis auf Mischungen aus PBS und PES noch unbekannt. Eine vollständige Mischbarkeit zeigen die Kombinationen aus PBS mit P1,3PS und PBS mit P1,2PS.

Mit einer klaren Ausrichtung auf die geplante Anwendung der Polyester im Bereich der Schmelzklebstoffe wurden Weichmacher in Verbindung mit PBS getestet. ESBO bietet sich als biobasierter Weichmacher an, erweist sich aber aufgrund einer schlechten Löslichkeit als wenig effektiv. Deutlich positivere Ergebnisse wurden mit PEG600 erzielt. Es ist gelungen die Viskosität, die Härte und den Glasübergangspunkt des PBS zu senken. Durch eine Beimischung von 15 % PEG600 fällt die Viskosität von 18,9 auf 7,1 Pa·s und der T_g wird von -25,1 °C auf -42,2 °C abgesenkt.

Die thermische Stabilität der Polyester ist ein entscheidender Punkt für eine Anwendung im Bereich der Schmelzklebstoffe. Bei üblichen Verarbeitungstechnologien werden die Produkte lange als Schmelzen vorgehalten und unterliegen dadurch einer hohen thermischen Belastung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die thermische Stabilität des PBS betrachtet. Für eine spätere Anwendung ist besonders eine konstante Viskosität von Interesse und wurde als Maß für die Stabilität verwendet. Eine besondere Herausforderung, die sich aus der Anwendung ergibt, ist die Dauer der thermischen Belastung. Über 48 h soll die Viskosität nicht mehr als 15 % ab- oder zunehmen.

Reines PBS hat sich als nicht stabil herausgestellt. Zur Stabilisierung wurden Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (BDICDI), Bis(2,4-di-tert-

butylphenyl)pentaerythritoldiphosphat (BTBP) und ein polymeres Carbodiimid (Handelsname: BioAdimide 500 XT (BioA)) verwendet. Mit einer Mischung aus 3,0 Gew.-% BDICD, 0,2 Gew.-% BTBP und 0,2 Gew.-% BioA ist eine Stabilisierung der Viskosität mit einer maximalen Viskositätsänderung von 9,6 % über 48 h gelungen.

Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO) wurde hier erstmals als biobasierte Alternative zur Stabilisierung verwendet und erzielte sehr gute Ergebnisse. Bereits mit 0,5 Gew.-%, kann eine nahezu konstante Viskosität über 48 h eingestellt werden.

Durch die erarbeiteten Lösungen für die Stabilisierung des PBS konnte eine entscheidende Hürde für eine Anwendung im Bereich der Klebstoffe genommen werden. Die Ergebnisse sind auch allgemein von Bedeutung, da mangelhafte Haltbarkeit von biobasierten Polymeren ein generelles Problem ist und in diversen Anwendungsbereichen die Einführung von biobasierten Produkten erschwert.

Abschließend wurden ein PBS/P1,2PS Blend und PBS/P1,2PS Blend mit PEG600 als Weichmacher dahingehend untersucht, ob sie sich als Schmelzklebstoff eignen. Es wurden zwei kommerzielle Schmelzklebstoffe als Referenz verwendet. Mittels DMA wurde nachgewiesen, dass insbesondere die mechanischen Eigenschaften des PBS/P1,2PS/PEG600 Blends bereits gut an kommerziellen Klebstoff für Anwendungen bei Raumtemperaturen heranreichen. Klebtests mit Pappe belegen das gute Potenzial der entwickelten Produkte.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine solide Basis für die Entwicklung eines biobasierten Klebstoffes gebildet werden. Die Arbeiten beziehen sich in erster Linie auf ein Basispolymer für einen Schmelzklebstoff. Die weiteren wichtigen Komponenten wie Tackifier-Harze und Wachse, die großen Einfluss auf die Formulierung eines Schmelzklebstoffes haben, wurden nicht betrachtet. Folgende Arbeiten sollten sich mit der Formulierung eines industriell nutzbaren Schmelzklebstoffes auf Basis von PBS beschäftigen und die Verwendung von biobasierten Harzen und Wachsen beleuchten, auch um den eventuellen Bedarf an Neuentwicklungen abzuschätzen.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-J. Endres, in *Light. Sustain. Mater. Automot. Appl.* (Eds.: O. Faruk, J. Tjong, M. Sain), CRC Press, Boca Raton, **2017**, p. 139.
- [2] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* **2009**, *37*, 181–189.
- [3] J. Speirs, C. McGlade, R. Slade, *Energy Policy* **2015**, *87*, 654–664.
- [4] S. Randalls, *Wiley Interdiscip. Rev. Clim. Chang.* **2010**, *1*, 598–605.
- [5] L. Clarke, K. Jiang, K. Akimoto, M. Babiker, G. Blanford, K. Fisher-Vanden, J.-C. Hourcade, V. Krey, E. Kriegler, A. Löschel, et al., in *Clim. Chang. 2014 Mitig. Clim. Chang. Work. Gr. III Contrib. to IPCC Fifth Assess. Rep.* (Eds.: O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, et al.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2014**, pp. 413–510.
- [6] C. McGlade, P. Ekins, *Nature* **2015**, *517*, 187–190.
- [7] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, *Science* **2015**, *347*, 768–771.
- [8] L. C. M. Lebreton, J. Van Der Zwet, J. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, J. Reisser, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–10.
- [9] E. D. Comăniță, R. M. Hlihor, C. Ghinea, M. Gavrilescu, *Environ. Eng. Manag. J.* **2016**, *15*, 675–685.
- [10] W. C. Li, H. F. Tse, L. Fok, *Sci. Total Environ.* **2016**, *566–567*, 333–349.
- [11] R. P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram, *Prog. Biomater.* **2013**, *2*, 1–16.
- [12] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *72*, 244–251.
- [13] R. Yosita, N. Jaruayporn, T. Monchai, T. Leejarkpai, C. Phasawat, *J. Met. Mater. Miner.* **2008**, *18*, 83–87.
- [14] H. Nishide, K. Toyota, M. Kimura, *Soil Sci. Plant Nutr.* **1999**, *45*, 963–972.
- [15] S. Gogolewski, M. Jovanovic, S. M. Perren, J. G. Dillon, M. K. Hughes, *J. Biomed. Mater. Res.* **1993**, *27*, 1135–1148.
- [16] D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 31–43.
- [17] N. Peelman, P. Ragaert, B. De Meulenaer, D. Adons, R. Peeters, L. Cardon, F. Van Impe, F. Devlieghere, *Trends Food Sci. Technol.* **2013**, *32*, 128–141.
- [18] M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, A. K. Mohanty, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1653–1689.
- [19] J. Peuckert, R. Quitzow, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2017**, *11*, 92–109.
- [20] M. van den Oever, K. Molenveld, *N. Biotechnol.* **2017**, *37*, 48–59.

- [21] E. Saldivar-Guerra, E. Vivaldo-Lima, in *Handb. Polym. Synth. Process.* (Eds.: E. Saldivar-Guerra, E. Vivaldo-Lima), Wiley, New Jersey, **2013**, pp. 3–13.
- [22] W. J. Rex, T. James, Dickson, *Polymeric Linear Terephthalic Esters*, **1949**, US2465319A.
- [23] W. H. Carothers, **1938**, US2130948A.
- [24] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, in *Polym. Chem.*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2017**, pp. 163–204.
- [25] K. Gehrke, in *Makromol. Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, **2010**, pp. 167–172.
- [26] R. Brückner, in *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 289–290.
- [27] D. K. Song, Y. K. Sung, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 56, 1381–1395.
- [28] M. I. Siling, T. N. Laricheva, *Russ. Chem. Rev.* **1996**, 65, 279–286.
- [29] A. Fradet, M. Tessier, in *Synth. Methods Step-Growth Polym.* (Eds.: M.E. Rogers, T.E. Long), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2003**, p. 73.
- [30] Y. Wu, Q. Xie, C. Gao, T. Wang, C. Wang, *Polym. Eng. Sci.* **2014**, 54, 2515–2521.
- [31] F. Pilati, A. Munari, P. Manaresi, V. Bonora, *Polymer (Guildf)*. **1985**, 26, 1745–1748.
- [32] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, US Department of Energy, Oak Ridge, **2004**.
- [33] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, 12, 539.
- [34] J. B. McKinlay, C. Vieille, J. G. Zeikus, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, 76, 727–740.
- [35] A. Cukalovic, C. V. Stevensen, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2008**, 2, 505–529.
- [36] M. V Guettler, D. Rumler, M. K. Jainf, *Int. J. Syst. Bacteriol.* **1999**, 49, 207–216.
- [37] Y. P. Liu, P. Zheng, Z. H. Sun, Y. Ni, J. J. Dong, L. L. Zhu, *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 1736–1742.
- [38] C. P. Davis, D. Cleven, J. Brown, E. Balish, *Int. J. Syst. Bacteriology* **1976**, 26, 498–504.
- [39] P. C. Lee, S. Y. Lee, S. H. Hong, H. N. Chang, S. C. Park, *Biotechnol. Lett.* **2003**, 25, 111–114.
- [40] P. C. Lee, S. Y. Lee, S. H. Hong, H. N. Chang, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, 58, 663–668.
- [41] C. S. Millard, Y. P. Chao, J. C. Liao, M. I. Donnelly, *Appl. Environ. Microbiol.* **1996**, 62, 1808–1810.
- [42] S. H. Hong, S. Y. Moon, S. Y. Lee, *J. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, 13, 571–577.

- [43] E4tech, RE-CORD, WUR, *From the Sugar Platform to Biofuels and Biochemicals*, Final Report of the European Commission, London, UK, **2015**, pp. 1–183.
- [44] B. Cok, I. Tsiropoulos, A. L. Roes, M. K. Patel, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2014**, 8, 16–29.
- [45] H. Gräffe, W. Körnig, H.-M. Weitz, W. Reiß, G. Stefan, H. Diehl, H. Bosche, K. Schneider, H. Kieczka, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, **2000**, pp. 407–415.
- [46] E. V. Hort, P. Taylor, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (Eds.: J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, New York, **1991**, p. 202.
- [47] T. Onado, A. Yamura, A. Ohno, J. Haji, J. Toriya, M. Sata, N. Ishizaki, **1975**, US3922300A.
- [48] S. Matar, L. F. Hatch, *Chemistry of Petrochemical Processes*, Gulf, Houston, **1994**.
- [49] N. Harris, A. j. Dennis, G. E. Harrison, **1985**, US4503275A.
- [50] H. Yim, R. Haselbeck, W. Niu, C. Pujol-Baxley, A. Burgard, J. Boldt, J. Khandurina, J. D. Trawick, R. E. Osterhout, R. Stephen, et al., *Nat. Chem. Biol.* **2011**, 7, 445–452.
- [51] N. R. Barton, A. P. Burgard, M. J. Burk, J. S. Crater, R. E. Osterhout, P. Pharkya, B. A. Steer, J. Sun, J. D. Trawick, S. J. Van Dien, et al., *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2014**, 42, 349–360.
- [52] A. Burgard, M. J. Burk, R. Osterhout, S. Van Dien, H. Yim, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2016**, 42, 118–125.
- [53] D. P. Minh, M. Besson, C. Pinel, P. Fuertes, C. Petitjean, *Top. Catal.* **2010**, 53, 1270–1273.
- [54] R. Fischer, H.-J. Gosch, W. Harder, K.-D. Malsch, M. Eggersdorf, L. Franz, H. Zimmermann, K. Brenner, K. Halbritter, W. Sauer, et al, **1990**, US4940805A.
- [55] E. Celińska, W. Grajek, *Biotechnol. Adv.* **2009**, 27, 715–725.
- [56] Y. Xu, H. Chu, C. Gao, F. Tao, Z. Zhou, K. Li, L. Li, C. Ma, P. Xu, *Metab. Eng.* **2014**, 23, 22–33.
- [57] E. K. C. Yu, J. N. Saddler, *Biotechnol. Lett.* **1982**, 4, 121–126.
- [58] R. J. Magee, N. Kosaric, in *Adv. Appl. Microbiol.*, **1987**, pp. 89–161.
- [59] E. I. Fulmer, L. M. Christensen, A. R. Kendall, *Ind. Eng. Chem.* **1933**, 25, 798–800.
- [60] T. Yang, Z. Rao, X. Zhang, M. Xu, Z. Xu, S.-T. Yang, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2017**, 37, 990–1005.
- [61] P. M. Avila Neto, G. P. da Silva, L. F. Coelho, J. Contiero, *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* **2017**, 4, 1–8.
- [62] T. Abe, J. Kato, T. Matuso, **2011**, US6423407 B1.
- [63] T. Haas, B. Jaeger, R. Weber, S. F. Mitchell, C. F. King, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 280, 83–88.

- [64] T. Willke, K. Vorlop, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 831–840.
- [65] C. W. Forsberg, *Appl. Environ. Microbiol.* **1987**, *53*, 1–6.
- [66] T. Homann, C. Tag, H. Biebl, W. Deckwer, B. Schink, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1990**, *33*, 121–126.
- [67] S. Saint-Amans, P. Perlot, G. Goma, P. Soucaille, *Biotechnol. Lett.* **1994**, *16*, 831–836.
- [68] G. N. Bennett, K.-Y. San, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *55*, 1–9.
- [69] D. A. Gook, S. M. Osborn, W. I. H. Johnston, *Hum. Reprod.* **1993**, *8*, 1101–1109.
- [70] B. Lassalle, J. Testart, J. P. Renard, *Fertil. Steril.* **1985**, *44*, 645–651.
- [71] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Letters* **2008**, *120*, 307–311.
- [72] J. Feng, W. Xiong, H. Ding, B. He, *Open Chem.* **2016**, *14*, 279–286.
- [73] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, *10*, 13–30.
- [74] D. C. Cameron, C. L. Cooney, *Nat. Biotechnol.* **1986**, *4*, 651–654.
- [75] J. Y. Jung, E. S. Choi, M. K. Oh, *J. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *18*, 1797–1802.
- [76] P. Soucaille, S. I. Meynial, F. Voelker, R. Figge, **2011**, US20110201070A1.
- [77] J. M. Clomburg, R. Gonzalez, *Biotechnol. Bioeng.* **2011**, *108*, 867–879.
- [78] S. Niimi, N. Suzuki, M. Inui, H. Yukawa, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *90*, 1721–1729.
- [79] R. K. Saxena, P. Anand, S. Saran, J. Isar, L. Agarwal, *Indian J. Microbiol.* **2010**, *50*, 2–11.
- [80] J. Pang, M. Zheng, R. Sun, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *Green Chem* **2016**, *18*, 342–359.
- [81] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4218–4244.
- [82] Y. Li, B. Yue, S. Yan, W. Yang, Z. Xie, Q. Chen, H. He, *Catal. Letters* **2004**, *95*, 163–166.
- [83] M. R. Altioikka, S. Akyalçin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10840–10844.
- [84] Y. C. Li, S. R. Yan, L. P. Qian, W. M. Yang, Z. K. Xie, Q. L. Chen, B. Yue, H. Y. He, *J. Catal.* **2006**, *241*, 173–179.
- [85] K. Kawabe, *Catal. Surv. from Asia* **2010**, *14*, 111–115.
- [86] H. Liu, K. R. M. Ramos, K. N. G. Valdehuesa, G. M. Nisola, W. K. Lee, W. J. Chung, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, *97*, 3409–3417.
- [87] K. Zhang, S. Wu, H. Yang, H. Yin, G. Li, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 77499–77506.
- [88] G. Zhao, M. Zheng, R. Sun, Z. Tai, J. Pang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *AIChE J.*

- 2017**, 63, 2072–2080.
- [89] J. van Haveren, E. L. Scott, J. Sanders, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2008**, 2, 41–57.
 - [90] P. J. Halley, J. R. Dorgan, *MRS Bull.* **2011**, 36, 687–691.
 - [91] Z. H. Gan, H. Abe, Y. Doi, *Biomacromolecules* **2000**, 1, 713–720.
 - [92] L. C. Zheng, C. C. Li, D. Zhang, G. H. Guan, Y. N. Xiao, D. J. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1743–1750.
 - [93] P. Orsolini, F. Heimgartner, **1995**, US5439688A.
 - [94] S. Y. Hwang, E. S. Yoo, S. S. Im, *Polym. J.* **2012**, 44, 1179–1190.
 - [95] N. Hongsriphan, W. Muangrak, K. Soonthornvacharin, T. Tulaphol, *Macromol. Symp.* **2015**, 354, 28–34.
 - [96] J. Xu, B.-H. Guo, in *Plast. from Bact. Nat. Funct. Appl.* (Ed.: G.Q. Chen), Springer-Verlag, **2010**, pp. 347–388.
 - [97] S. Kasirajan, M. Ngouajio, *Agron. Sustain. Dev.* **2012**, 32, 501–529.
 - [98] V. Tserki, P. Matzinos, E. Pavlidou, D. Vachliotis, C. Panayiotou, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 367–376.
 - [99] Q. Charlier, E. Girard, F. Freyermouth, M. Vandesteene, N. Jacquel, C. Ladaviere, A. Rousseau, F. Fenouillot, *Express Polym. Lett.* **2015**, 9, 424–434.
 - [100] M. Vandesteene, N. Jacquel, R. Saint-Loup, N. Boucard, C. Carrot, A. Rousseau, F. Fenouillot, *Chinese J. Polym. Sci.* **2016**, 873.
 - [101] G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46, 12081–12092.
 - [102] M. Garin, L. Tighzert, I. Vroman, S. Marinkovic, B. Estrine, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 40877.
 - [103] E. K. Kim, J. S. Bae, S. S. Im, B. C. Kim, Y. K. Han, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 80, 1388–1394.
 - [104] A. Lindstrom, A. C. Albertsson, M. Hakkarainen, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83, 487–493.
 - [105] S.-I. Lee, Y.-S. Lee, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, S.-B. Ko, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, 21, 1145–1148.
 - [106] M. Gigli, M. Fabbri, N. Lotti, R. Gamberini, B. Rimini, A. Munari, *Eur. Polym. J.* **2016**, 75, 431–460.
 - [107] C. Zhu, Z. Zhang, Q. Liu, Z. Wang, J. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 982–990.
 - [108] S. Q. Lai, Y. Gao, L. Yue, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 41729.
 - [109] H. Takahashi, T. Hayakawa, M. Ueda, *Chem. Lett.* **2000**, 29, 684–685.
 - [110] M. Ishii, M. Okazaki, Y. Shibasaki, M. Ueda, T. Teranishi, *Biomacromolecules* **2001**, 2, 1267–1270.

- [111] S. Velmathi, R. Nagahata, J. I. Sugiyama, K. Takeuchi, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1163–1167.
- [112] A. Takasu, Y. Oishi, Y. Iio, Y. Inai, T. Hirabayashi, *Macromolecules* **2003**, 36, 1772–1774.
- [113] A. Takasu, Y. Iio, T. Mimura, T. Hirabayashi, *Polym. J.* **2005**, 37, 946–953.
- [114] T. Fujimaki, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 209–214.
- [115] V. Jost, *Express Polym. Lett.* **2018**, 12, 429–435.
- [116] K. A. Pigott, B. F. Frye, K. R. Allen, S. Steingiser, W. C. Darr, J. H. Saunders, *J. Chem. Eng. Data* **1960**, 5, 391–395.
- [117] E. W. Henry, T. H. Chiu, E. Nyilas, T. M. Brushart, P. Dikkes, R. L. Sidman, *Exp. Neurol.* **1985**, 90, 652–676.
- [118] D. Kotzev, V. Kotzev, **2006**, US2006/0251612A1.
- [119] E. Nyilas, T.-H. Chiu, **1987**, US4670286A.
- [120] P. Speiser, U. Schleuniger, P. Orsolini, F. Heimgartner, **1993**, US5187150A.
- [121] P. Orsolini, F. Heimgartner, **1995**, US5445832A.
- [122] M. Murano, *Polym. J.* **1972**, 3, 663–669.
- [123] J. M. Longo, A. M. DiCiccio, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15897–15900.
- [124] L. Zheng, C. Li, G. Guan, D. Zhang, Y. Xiao, D. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 2124–2134.
- [125] L. Zheng, C. Li, D. Zhang, G. Guan, Y. Xiao, D. Wang, *Polym. Int.* **2011**, 60, 666–675.
- [126] G. M. Liu, L. C. Zheng, X. Q. Zhang, C. C. Li, D. J. Wang, *Macromolecules* **2014**, 47, 7533–7539.
- [127] L. C. Zheng, C. C. Li, W. G. Huang, X. Huang, D. Zhang, G. H. Guan, Y. N. Xiao, D. J. Wang, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 279–285.
- [128] L. Zheng, Z. Wang, C. Li, D. Zhang, Y. Xiao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 14107–14114.
- [129] D. Wu, W. Li, H. Liang, S. Liu, J. Fang, H. Zhang, H. Zhang, L. Dong, *Chinese J. Polym. Sci.* **2014**, 32, 914–922.
- [130] A. S. Chandure, S. S. Umare, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2007**, 56, 339–353.
- [131] S. S. Umare, A. S. Chandure, R. A. Pandey, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 464–479.
- [132] C. J. Tsai, W. C. Chang, C. H. Chen, H. Y. Lu, M. Chen, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2339–2347.
- [133] D. N. Bikiaris, D. S. Achilias, *Polymer (Guildf)*. **2008**, 49, 3677–3685.

- [134] A. K. Schrock, H. S. C. Hamilton, B. D. Thompson, K. Ulrich, C. del Rosario, C. J. Saint-Louis, W. D. Coggio, *Polymer (Guildf)*. **2017**, *114*, 103–112.
- [135] Y. X. Xu, J. Xu, D. H. Liu, B. H. Guo, X. M. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 1881–1889.
- [136] Y. X. Xu, J. Xu, Y. B. Sun, D. H. Liu, B. H. Guo, X. M. Xie, *Acta Polym. Sin.* **2006**, 1000–1006.
- [137] G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2437–2449.
- [138] C. H. Chen, J. S. Peng, M. Chen, H. Y. Lu, C. J. Tsai, C. Sen Yang, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 731–738.
- [139] S.-F. Lu, M. Chen, C. H. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 3610–3619.
- [140] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 60–68.
- [141] C. H. Chen, H. Y. Lu, M. Chen, J. S. Peng, C. J. Tsai, C. S. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 1433–1439.
- [142] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 466–470.
- [143] D. R. Rohindra, K. Kuboyama, T. Ougizawa, *J. Macromol. Sci. Part B-Physics* **2010**, *49*, 470–478.
- [144] R. Caminiti, A. Isopo, M. A. Orrù, V. Rossi Albertini, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 369–375.
- [145] Z. B. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44*, 5429–5437.
- [146] Z. H. Gan, H. Abe, Y. Doi, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 704–712.
- [147] Y. Ichikawa, K. Noguchi, K. Okuyama, J. Washiyama, *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 3703–3708.
- [148] G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, D. S. Achilias, *Thermochim. Acta* **2007**, *457*, 41–54.
- [149] G. M. Liu, L. C. Zheng, X. Q. Zhang, C. C. Li, D. J. Wang, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 6860–6866.
- [150] Z. B. Qiu, S. Fujinami, M. Komura, K. Nakajima, T. Ikehara, T. Nishi, *Polym. J.* **2004**, *36*, 642–646.
- [151] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris, *Thermochim. Acta* **2005**, *435*, 142–150.
- [152] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris, *Thermochim. Acta* **2006**, *440*, 166–175.
- [153] K. Kasuya, K. Takagi, S. Ishiwatari, Y. Yoshida, Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 327–332.
- [154] N. Ishii, Y. Inoue, K. I. Shimada, Y. Tezuka, H. Mitomo, K. I. Kasuya, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 44–52.

- [155] M. L. Tansengco, Y. Tokiwa, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, *14*, 133–138.
- [156] Y. Tezuka, N. Ishii, K. I. Kasuya, H. Mitomo, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 115–121.
- [157] H. Y. Lu, M. Chen, C. H. Chen, J. S. Lu, K. C. Hoang, M. Tseng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 3693–3701.
- [158] G. Montaudo, P. Rizzarelli, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *70*, 305–314.
- [159] A. Cao, T. Okamura, K. Nakayama, Y. Inoue, T. Masuda, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *78*, 107–117.
- [160] M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7403–7407.
- [161] K.-H. Ott, L. Morbitzer, in *Tech. Thermoplaste, Tech. Polym.* (Ed.: L. Bottenbruch), Hanser, München, Wien, **1993**, pp. 1–2.
- [162] M. T. Demeuse, in *High Temp. Polym. Blends* (Ed.: M.T. DeMeuse), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, Waltham, USA, Kidlington, UK, **2014**, pp. 1–13.
- [163] E. Meaurio, N. Hernandez-Montero, E. Zuza, J.-R. Sarasua, in *Charact. Polym. Blends Miscibility, Morphol. Interfaces* (Eds.: S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, pp. 7–92.
- [164] C. C. Sarath, R. A. Shanks, S. Thomas, in *Nanostructured Polym. Blends*, Elsevier, **2014**, pp. 1–14.
- [165] J. S. Higgins, J. E. G. Lipson, R. P. White, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 1009–1025.
- [166] L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology PP 13-19*, Hanser, München, Wien, **1989**.
- [167] H. Liu, J. Zhang, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1051–1083.
- [168] M. Harada, T. Ohya, K. Iida, H. Hayashi, K. Hirano, H. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1813–1820.
- [169] A. Bhatia, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, H. J. Choi, *Korea-Australia Rheol. J.* **2007**, *19*, 125–131.
- [170] J. B. Zeng, L. Jiao, Y. D. Li, M. Srinivasan, T. Li, Y. Z. Wang, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 762–768.
- [171] E. Can, S. Bucak, E. Kinaci, A. C. Çalikoğlu, G. T. Köse, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2014**, *53*, 1178–1193.
- [172] P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, K. Nishimura, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *286*, 316–323.
- [173] S.-J. Park, Y.-M. Lee, S.-K. Hong, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2006**, *47*, 211–215.
- [174] L. Tan, J. Hu, S. Ye, J. Wei, Y. Chen, *Thermochim. Acta* **2014**, *575*, 279–284.

- [175] D. F. Coutinho, I. H. Pashkuleva, C. M. Alves, A. P. Marques, N. M. Neves, R. L. Reis, *Biomacromolecules* **2008**, 9, 1139–1145.
- [176] T. Kataoka, K. Hiramoto, H. Kurihara, T. Ikehara, *Polym. J.* **2014**, 46, 405–411.
- [177] G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, 44, 584–597.
- [178] F. T. Sejidov, Y. Mansoori, N. Goodarzi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, 240, 186–190.
- [179] E. Białecka-Florjańczyk, Z. Florjańczyk, in *Thermodyn. Solubility Environ. Issues* (Ed.: T.M. Letcher), Elsevier, Amsterdam, **2007**, pp. 397–408.
- [180] G. Wypych, *Handbook of Plasticizer PP 1-6*, ChemTec Publishing, Toronto, **2017**.
- [181] L. G. Krauskopf, *J. Vinyl Technol.* **1993**, 15, 140–147.
- [182] A. Wypych, *Plasticizer Databook*, ChemTec Publishing, Toronto, **2013**.
- [183] M. P. Stevens, *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [184] M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, L. O. dos Santos, M. M. Beppu, *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 254–263.
- [185] G. Sienel, R. Rieth, K. T. Rowbottom, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, pp. 8676–8694.
- [186] P. Karmalm, T. Hjertberg, A. Jansson, R. Dahl, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 2275–2281.
- [187] C. Bueno-Ferrer, M. C. Garrigós, A. Jiménez, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 2207–2212.
- [188] J. S. Choi, W. H. Park, *Polym. Test.* **2004**, 23, 455–460.
- [189] F. Ali, Y.-W. Chang, S. C. Kang, J. Y. Yoon, *Polym. Bull.* **2009**, 62, 91–98.
- [190] Y. Zhao, J. Qu, Y. Feng, Z. Wu, F. Chen, H. Tang, *Polym. Adv. Technol.* **2012**, 23, 632–638.
- [191] D. P. Cox, *Adv. Appl. Microbiol.* **1978**, 23, 173–194.
- [192] S. Rebsdatt, D. Mayer, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, pp. 547–572.
- [193] S. I. Lee, S. C. Yu, Y. S. Lee, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 72, 81–87.
- [194] M. Lackner, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2015**, pp. 1–41.
- [195] W. Pivsa-Art, K. Fujii, K. Nomura, Y. Aso, H. Ohara, H. Yamane, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 43044–43044.
- [196] J. L. Bolland, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44, 669.
- [197] J. L. Bolland, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* **1946**, 42, 236.

- [198] B. D. Gervasoni, G. N. Khairallah, R. A. J. O'Hair, U. Wille, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9212–9221.
- [199] D. J. Kim, W. S. Kim, D. H. Lee, K. E. Min, L. S. Park, I. K. Kang, I. R. Jeon, K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 1115–1124.
- [200] B. Plage, H. R. Schulten, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2642–2648.
- [201] I. Tkahashi, H. Iida, N. Nakamura, **2008**, US7368493B2.
- [202] H. S. Kim, H. J. Kim, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1544–1553.
- [203] Y.-Q. Zhao, S.-D. Ding, Y. Yuan, Y.-Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40026.
- [204] J. Murphy, in *Addit. Plast. Handb.*, Elsevier, Oxford, New York, Tokyo, **2001**, pp. 93–106.
- [205] P. Rizzarelli, S. Carroccio, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1825–1838.
- [206] I.-N. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, P. Dole, C. D. Papaspyrides, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *128*, 182–192.
- [207] P. Stloukal, G. Jandikova, M. Koutny, V. Sedlářik, *Polym. Test.* **2016**, *54*, 19–28.
- [208] D. N. Bikiaris, G. P. Karayannidis, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 213–218.
- [209] L. C. J. Hesselmanns, A. J. Derksen, J. A. M. van den Goorbergh, *Prog. Org. Coatings* **2006**, *55*, 142–148.
- [210] K. Schwetlick, W. D. Habicher, *Angew. Makromol. Chemie* **1995**, *232*, 239–246.
- [211] K. Schwetlick, J. Pionteck, A. Winkler, U. Hähner, H. Kroschwitz, W. D. Habicher, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *31*, 219–228.
- [212] J. Tocháček, J. Sedlář, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *50*, 345–352.
- [213] G. Karayannidis, I. Sideridou, D. Zamboulis, G. Stalidis, D. Bikiaris, A. Wilmes, *Angew. Makromol. Chemie* **1993**, *208*, 117–124.
- [214] B. Fortunato, A. Munari, P. Manaresi, P. Monari, *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35*, 4006–4010.
- [215] J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22*, 229–233.
- [216] M.-F. Cheung, K. R. Carduner, A. Golovoy, H. Van Oene, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *40*, 977–987.
- [217] W. C. Wooten, J. S. Zannucci, *Deactivation of Polyesters Catalyst Residues*, **1983**, US4401804.
- [218] X. Meng, G. Shi, C. Wu, W. Chen, Z. Xin, Y. Shi, Y. Sheng, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *124*, 112–118.
- [219] F. N. Cavalcanti, E. T. Teófilo, M. S. Rabello, S. M. L. Silva, *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 2155–2163.
- [220] Y. J. Park, H. S. Joo, H. J. Kim, Y. K. Lee, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2006**, *26*, 571–576.

- [221] W. Li, L. Bouzidi, S. S. Narine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7524–7532.
- [222] A. Emblem, M. Hardwidhe, in *Packag. Technol.* (Eds.: A. Emblem, H. Emblem), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Philadelphia, New Dehli, **2012**, pp. 381–394.
- [223] C. W. Paul, *MRS Bull.* **2003**, *28*, 440–444.
- [224] J. P. Dumas, P. Tordjeman, Y. Zeraouli, F. Di Paolo, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1998**, *12*, 399–413.
- [225] J. P. Kalish, S. Ramalingam, H. Bao, D. Hall, O. Wamuo, S. L. Hsu, C. W. Paul, A. Eodice, Y.-G. Low, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2015**, *60*, 63–68.
- [226] A. T. Hu, R.-S. Tsai, Y.-D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *37*, 1863–1876.
- [227] G. Habenicht, *Kleben*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**, pp. 206–214.
- [228] M. L. Barrueso-Martínez, T. del P. Ferrándiz-Gómez, M. D. Romero-Sánchez, J. M. Martín-Martínez, *J. Adhes.* **2003**, *79*, 805–824.
- [229] S. Pommier, A. M. Llamas, X. Lefebvre, *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 463–468.
- [230] M. Viljanmaa, A. Sodergard, P. Tormala, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 219–226.
- [231] M. Viljanmaa, A. Sodergard, P. Tormala, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 447–457.
- [232] W. Y. Choi, C. M. Lee, H. J. Park, *LWT - Food Sci. Technol.* **2006**, *39*, 591–597.
- [233] E. Grigat, *Kompostierbarer Schmelzklebstoff*, **1992**, DE4234305A1.
- [234] I. A. Kadoma, C.-C. Chang, M. D. Crandall, Y. K. Wu, **2015**, US20170037218A.
- [235] C. P. Iovine, T. F. Kauffman, J. E. Schoenberg, P. P. Puletti, **1992**, US00525264A.
- [236] G. Edgington J., C. Ryan M., **1993**, DE69422053.
- [237] D. N. Lewis, G. Schutte, H. Westerhof, J. Janssen, W. E. Kelly, **2001**, EP1236753A1.
- [238] R. I. Billmers, C. W. Paul, S. F. Hatfield, T. F. Kauffman, **1994**, EP0603768A1.
- [239] T. Kaufman, F. X. Brady, P. P. Puletti, G. Raykovitz, **1992**, US5169889A.
- [240] M. Takenaka, **2016**, US9481816B2.
- [241] T. G. Mezger, *Das Rheologie Hanbuch*, Vincentz, Hannover, **2006**.
- [242] R. H. Colby, L. J. Fetters, W. W. Graessley, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2226–2237.
- [243] G. C. Berry, T. G. Fox, in *Fortschritte Der Hochpolym.*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1968**, pp. 261–357.
- [244] J. A. Ressia, M. A. Villar, E. M. Vallés, *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 6885–6894.
- [245] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis Der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser, München, **2003**.
- [246] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry PP 541-593*, Cornell University Press,

- New York, **1953**.
- [247] T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules* **1975**, 8, 909–915.
- [248] J. Xu, B. Heck, H.-M. Ye, J. Jiang, Y.-R. Tang, J. Liu, B.-H. Guo, R. Reiter, D.-S. Zhou, G. Reiter, *Macromolecules* **2016**, 49, 2206–2215.
- [249] J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 4301.
- [250] H. Determann, *Gelchromatographie*, Springer, Hamburg, **1967**.
- [251] V. R. Meyer, *Praxis Der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Viley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [252] *DIN EN ISO 2114:2000*, Beuth Verlag, Berlin, **2002**.
- [253] E. Puerkner, H. Onusseit, U. Eicken, *Use of Polyester Resins as Hot-Melt Adhesives*, **1996**, US5518571A.
- [254] S. R. Miller, R. A. Dunn, *Thermoplastic Melting Apparatus with a Level Indicator*, **1989**, US4821922.
- [255] *DIN EN 28510-1:1993-05*, Beuth Verlag, Berlin, **1993**.
- [256] L. Y. Shteinberg, V. V. Marshalova, V. M. Dibrova, S. M. Shein, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 1695–1700.
- [257] A. Fradet, E. Maréchal, in *Adv. Polym. Sci.* **43**, Springer, Berlin, Heidelberg, **1982**, pp. 51–142.
- [258] N. Jacquél, F. Freyermouth, F. Fenouillot, A. Rousseau, J. P. Pascault, P. Fuertes, R. Saint-Loup, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, 49, 5301–5312.
- [259] J. Yang, S. P. Zhang, X. Y. Liu, A. M. Cao, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 81, 1–7.
- [260] E. Tuček, H. D. Dinse, *Acta Polym.* **1980**, 31, 429–433.
- [261] J. Devroede, R. Duchateau, C. E. Koning, J. Meukdijk, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114, 2435–2444.
- [262] L. P. Ferreira, A. N. Moreira, J. C. Pinto, F. G. de Souza, *Polym. Eng. Sci.* **2015**, 55, 1889–1896.
- [263] J. Y. Dai, S. Q. Ma, Y. G. Wu, J. Zhu, X. Q. Liu, *Prog. Org. Coatings* **2015**, 87, 197–203.
- [264] J. Y. Dai, S. Q. Ma, X. Q. Liu, L. J. Han, Y. G. Wu, X. Y. Dai, J. Zhu, *Prog. Org. Coatings* **2015**, 78, 49–54.
- [265] J. Dai, S. Ma, Y. Wu, L. Han, L. Zhang, J. Zhu, X. Liu, *Green Chem.* **2015**, 17, 2383–2392.
- [266] J. Retuert, M. Y.- Pedram, F. Martínez, M. Jeria, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 1707–1708.
- [267] M. Singh, R. Rathi, A. Singh, J. Heller, G. P. Talwar, J. Kopecek, *Int. J. Pharm.* **1991**, 76, R5–R8.

- [268] T. Jin, M. Zhou, S. Hu, F. Chen, Q. Fu, Y. Fu, *Chinese J. Polym. Sci.* **2014**, 32, 953–960.
- [269] H. Ghassemi, D. A. Schiraldi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 39185.
- [270] J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, 37, 1803–1814.
- [271] J. R. Dorgan, J. Janzen, M. P. Clayton, S. B. Hait, D. M. Knauss, *J. Rheol.* **2005**, 49, 607–619.
- [272] S. Luo, Z. Wang, V. Kansara, D. Pal, *Int. J. Pharm.* **2008**, 358, 168–176.
- [273] J. Gimenez, P. Cassagnau, R. Fulchiron, A. Michel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 479–490.
- [274] N. Noroozi, J. A. Thomson, N. Noroozi, L. L. Schafer, S. G. Hatzikiriakos, *Rheol. Acta* **2012**, 51, 179–192.
- [275] S. S. Ray, K. Okamoto, M. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 777–785.
- [276] J. F. Vega, J. Otegui, J. Ramos, J. Martínez-Salazar, *Rheol. Acta* **2012**, 51, 81–87.
- [277] D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, S. A. Papadimitriou, E. Karavas, K. Avgoustakis, *AAPS PharmSciTech* **2009**, 10, 138–146.
- [278] V. Arrighi, J. M. G. Cowie, S. Fuhrmann, A. Youssef, in *Encycl. Polym. Blends. Vol. 1, Fundam.* (Ed.: A.I. Isayev), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, pp. 152–198.
- [279] J. R. Fried, F. E. Karasz, W. J. MacKnight, *Macromolecules* **1978**, 56, 150–158.
- [280] J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **1962**, 66A, 13.
- [281] C. Zhou, Z. Wei, Y. Yu, Y. Li, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, 120, 1799–1810.
- [282] T. Miyata, T. Masuko, *Polymer (Guildf)*. **1998**, 39, 1399–1404.
- [283] J. W. Park, D. K. Kim, S. S. Im, *Polym. Int.* **2002**, 51, 239–244.
- [284] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, *Polymer (Guildf)*. **2003**, 44, 2799–2806.
- [285] X. Liu, C. Li, D. Zhang, Y. Xiao, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, 44, 900–913.
- [286] Y. S. He, J. B. Zeng, S. L. Li, Y. Z. Wang, *Thermochim. Acta* **2012**, 529, 80–86.
- [287] B. Cortese, M. H. J. M. De Croon, V. Hessel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 1680–1689.
- [288] S. Vijayarajan, S. E. M. Selke, L. M. Matuana, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 622–630.
- [289] M. Sheth, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, S. P. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1495–1505.
- [290] D. W. Bamborough, P. M. Duckley, *Adhes. Age* **1990**, 33, 20–26.

- [291] P. Karmalm, T. Hjertberg, A. Jansson, R. Dahl, K. Ankner, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1986–1990.

8 ANHANG

8.1 SYNTHESSEN

Im Folgenden sind die Synthesebedingungen für sämtliche in dieser Arbeit aufgeführten Versuche wiedergegeben.

Versuch 1 (PBS):

Die Synthese des Polybutylensuccinats wurde mittels einer einstufigen Schmelzpolykondensation ohne externen Katalysator durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 0,8 mol (94,48 g) Bernsteinsäure und 0,88 mol (79,3 g) 1,4-Buandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 200 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar reduziert. Das erreichte Hochvakuum wurde für 1,5 h bei 200 °C gehalten. Danach wurde die Temperatur für 1 h auf 250 °C bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 82.000 g·mol⁻¹ M_n : 25.000 g·mol⁻¹ η_0 : 323,9 Pa·s (150 °C) T_m : 113,2 °C

Versuch 2 (PBS):

Die Synthese des Polybutylensuccinats wurde mittels einer einstufigen Schmelzpolykondensation ohne externen Katalysator durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,1 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (99,1 g) 1,4-Buandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 200 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 16,5 h bei 200 °C gehalten. Danach wurde die Temperatur für 1 h auf 250 °C bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 11.000 g·mol⁻¹ M_n : 4.000 g·mol⁻¹ η_0 : 0,45 Pa·s (150 °C)

Versuch 3 (PBS):

Die Synthese des Polybutylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,1 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (90,1 g) 1,4-Buandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 200 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 5,0 mmol (190,3 mg) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 1,0 h bei 200 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur auf 250 °C für 1 h bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 27.500 g·mol⁻¹ M_n : 11.000 g·mol⁻¹ η_0 : 7,3 Pa·s (150 °C)

Versuch 4 (PBS):

Die Synthese des Polybutylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 0,8 mol (94,48 g) Bernsteinsäure und 0,88 mol (79,3 g) 1,4-Buandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 200 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 0,8 mmol (272,01 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 1,0 h bei 200 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur für 1 h auf 250 °C, bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 82.000 g·mol⁻¹ M_n : 25.000 g·mol⁻¹ η_0 : 323,9 Pa·s (150 °C) T_m : 113,2 °C

Versuch 5 (P2,3BS):

Die Synthese des Poly-2,3-butylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt.

Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 0,8 mol (94,48 g) Bernsteinsäure und 0,88 mol (79,3 g) 2,3-Butandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 200 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 0,8 mmol (272,01 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 1,0 h bei 200 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur für 1 h auf 250 °C bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 4.000 g·mol⁻¹ M_n : 2.000 g·mol⁻¹ η_0 : 0,14 Pa·s (150 °C)

Versuch 6 (P1,3PS) :

Die Synthese des Poly-1,3-propylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein Planflanschreaktor, ausgestattet mit einem IKA Rührer, verwendet. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,09 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (83,71 g) 1,3-Propandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 200 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 bar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 1,0 mmol (340,32 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 1,0 h bei 200 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur für 1 h auf 250 °C, bei einem Druck von <1,0 mbar, erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 58.000 g·mol⁻¹ M_n : 22.000 g·mol⁻¹ η_0 : 79,2 Pa·s (150 °C) T_m : 49,4 °C

Versuch 7 (P1,2PS):

Die Synthese des Poly-1,2-propylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt.

Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,09 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (83,71 g) 1,2-Propandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 170 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 bar. Die Temperatur wurde auf 200 °C erhöht und das erreichte Hochvakuum für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 1,0 mmol (340,32 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 1,0 h bei 200 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur für 1 h auf 250 °C, bei einem Druck von <1,0 mbar, erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymere wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 13.500 g·mol⁻¹ M_n : 5.500 g·mol⁻¹ η_0 : 0,6 Pa·s (150 °C)

Versuch 8 (PES)

Die Synthese des Polyethylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,09 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (68,28 g) Ethylenglycol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 180 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 bar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 1,0 mmol (340,32 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 1,0 h bei 180 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur für 1 h auf 250 °C bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur

abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 16.500 g·mol⁻¹ M_n : 6.000 g·mol⁻¹ η_0 : 1,02 Pa·s (150 °C) T_m : 100,4 °C

Versuch 9 (P2,3BS)

Die Synthese des Poly-2,3-butylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,09 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (99,13 g) 2,3-Buandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 160 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 2,0 h wurde der Druck innerhalb von 2,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 1,0 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 1,0 mmol (340,32 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 6,5 h bei 160 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur für 1,0 h auf 170 °C, bei einem Druck von <1,0 mbar, erhöht. Anschließend wurde die Temperatur für 2,0 h auf 180 °C und für weitere 2 h auf 200 °C erhöht. Abschließend wurde für 3,5 h auf 250 °C aufgeheizt. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein gelbliches, amorphes Polymer erhalten. Das Polymer wurde unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 18.000 g·mol⁻¹ M_n : 7.000 g·mol⁻¹ η_0 : 0,92 Pa·s (150 °C)

Versuch 10 (P1,3PS)

Die Synthese des Poly-1,3-propylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,09 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (83,71 g) 1,3-Propandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 180 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 bar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 1,0 mmol (340,32 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 2,0 h bei 180 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die Temperatur für 16 h auf 200 °C bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der

gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein amorphes, klares Polymer erhalten. Das Polymer wurde unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 54.000 g·mol⁻¹ M_n : 16.500 g·mol⁻¹ η_0 : 40,8 Pa·s (150 °C)

Versuch 11 (P1,2PS)

Die Synthese des Poly-1,2-propylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,09 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (83,71 g) 1,2-Propandiol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 160 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 2,0 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 700 mbar und darauf 1,0 mmol (340,32 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, als Katalysator hinzugegeben. Bei 160 °C wurde der Druck innerhalb von 1,0 h auf einen Wert von <1,0 mbar reduziert und dieser für 0,5 h gehalten. Innerhalb von 0,5 h wurde die Temperatur auf 170 °C erhöht und für 2 h gehalten. Darauf wurde die Temperatur auf 200 °C erhöht und für weitere 13,5 h gehalten. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 48.500 g·mol⁻¹ M_n : 16.000 g·mol⁻¹ η_0 : 16,2 Pa·s (150 °C)

Versuch 12 (PES)

Die Synthese des Polyethylensuccinats wurde mittels einer zweistufigen Schmelzpolykondensation durchgeführt. Es wurde ein zylindrischer Planflansch-Glasreaktor mit Rundboden und einem Volumen von 250 ml verwendet. Der Reaktor wurde mit einem IKA Rührer mit einer Teflon ummantelten Stahlrührwelle und Halbmond-Rührer ausgestattet. Es wurde eine Drehzahl von 60 rpm eingestellt. Der Reaktor wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor 1,0 mol (118,09 g) Bernsteinsäure und 1,1 mol (68,28 g) Ethylenglycol vorgelegt wurden. Unter Stickstoff wurde der Reaktor auf 180 °C aufgeheizt und das sich bildende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 0,5 h wurde der Druck innerhalb von 1,0 h kontinuierlich reduziert bis auf einen Wert unterhalb von 1,0 mbar. Das erreichte Hochvakuum wurde für 0,5 h gehalten, um verbleibendes Wasser zu entfernen. 1,0 mmol (340,32 mg) Tetra-*n*-butylorthotitanat, gelöst in ca. 1 g Petrolether, wurde als Katalysator hinzugegeben. Nach 26,0 h bei 200 °C und einem Druck <1,0 mbar wurde die

Temperatur auf 250 °C für 2,0 h bei einem Druck von <1,0 mbar erhöht. Während der gesamten Reaktion wurde Wasser und überschüssiges Diol durch Destillation entfernt. Das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und unter einem Stickstoffstrom auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wird ein festes, weißes Polymer erhalten. Das Polymer wurde zerkleinert und unter trockenen und dunklen Bedingungen gelagert.

M_w : 65.500 g·mol⁻¹ M_n : 16.500 g·mol⁻¹ η_0 : 195,2 Pa·s (150 °C) T_m : 99,2 °C

8.2 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schematischer Verlauf der Synthese von a) Polyestern, b) Polyamiden und c) Polycarbonaten.	3
Abbildung 2: Polykondensation mit einem bi-funktionellen Monomer.	4
Abbildung 3: Grafische Darstellung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit des Umsatzes p und des Faktors r gemäß der Carothers-Gleichung.	5
Abbildung 4: Mechanismus der Fischer-Veresterung.	6
Abbildung 5: Mechanismus der Umesterung mittels eines Titankatalysators.	7
Abbildung 6: Verwendete Monomere zur Synthese der Homopolyester.	7
Abbildung 7: Abbaumechanismen von Polyestern: a) hydrolytischer Abbau, b) thermooxidativer Abbau, P für Polymer, c) thermischer Abbau.	19
Abbildung 8: <i>Bis</i> (2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (BDICDI).	21
Abbildung 9: <i>Bis</i> (2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (BTBP).	22
Abbildung 10: Reduktion von Hydroperoxiden durch phosphorhaltige Stabilisatoren. ^[210]	22
Abbildung 11: Reaktion von Arylphosphiten mit Peroxylradikalen. ^[210]	22
Abbildung 12: Hydrolyse von Arylphosphiten zur Bildung von primären und sekundären Antioxidantien. ^[210]	22
Abbildung 13: Zwei-Platten Modell für Scherversuche.	27
Abbildung 14: Überblick über mögliche Viskositätsfunktionen.	28
Abbildung 15: Viskositätsfunktion eines in Ruhe verschlauften Polymers.	29
Abbildung 16: η_0 - M_w Beziehung für Polymerschmelzen.	30
Abbildung 17: Grafische Darstellung der Phasenverschiebung der Antwortfunktion bei der Vorgabe einer Deformation um den Phasenverschiebungswinkel δ	31
Abbildung 18: Vektorieller Zusammenhang zwischen G' , G'' und G^*	32
Abbildung 19: Beispielhafte DMTA Messung. Die mechanischen Eigenschaften werden in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Frequenz und Amplitude gemessen.	33
Abbildung 20: Typisches DSC-Thermogram für ein kristallines Polymer. Aufheizphase dargestellt.	34
Abbildung 21: Beispielhafter Hoffman-Weeks-Plot.	35
Abbildung 22: Aufbau der verwendeten Reaktionsapparatur.	40
Abbildung 23: Beispielhafte Darstellung der Bruchbilder, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, F1-F3: Starker bis schwacher Faserausriss.	44
Abbildung 24: Typischer Verlauf einer PBS-Synthese. Der Verlauf der Temperatur, des Drucks und der Molmasse (ab 120 min) ist gegen die Zeit aufgetragen. Die Katalysatorzugabe erfolgte nach 120 min und ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet.	45
Abbildung 25: HPLC Destillatanalytik der PBS Synthese aus Abbildung 24.	46
Abbildung 26: DSC Thermogram von PBS. M_w : 48.000 g·mol ⁻¹ , M_n : 19.500 g·mol ⁻¹	52
Abbildung 27: DMA Messung von PBS. M_w : 48.000 g·mol ⁻¹ , M_n : 19.500 g·mol ⁻¹	53
Abbildung 28: Fließkurven von des PBS mit verschiedenen Molmassenverteilungen. Gemessen bei 150,0 °C, Molmassen als M_w	54
Abbildung 29: Auftragung der Viskosität über M_w für PBS, η_0 bei 150 °C.	55
Abbildung 30: Auftragung der Viskosität über die reziproke Temperatur für PBS. M_w : 11.000 g·mol ⁻¹ , M_n : 5.000 g·mol ⁻¹ , η_0 bei 150 °C.	56

Abbildung 31: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für PBS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $24.500 < M_w < 46.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.	57
Abbildung 32: DSC Thermogram von P2,3BS mit drei verschiedenen Molmassen, zweite Aufheizkurve dargestellt, vertikale gestrichelte Linien markieren die Glasübergangspunkte, Molmassen als M_w .	58
Abbildung 33: Fließkurven von P2,3BS. Gemessen bei $150,0 \text{ }^\circ\text{C}$, Molmassen als M_w .	58
Abbildung 34: Auftragung der Viskosität über die Molmasse M_w für P2,3BS, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	59
Abbildung 35: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P2,3BS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $2.000 < M_w < 18.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	59
Abbildung 36: : DSC Thermogram von P1,3PS, M_w : $38.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, M_n : $16.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.	60
Abbildung 37: Fließkurven für P1,3PS. Gemessen bei $150,0 \text{ }^\circ\text{C}$, Molmassen als M_w .	61
Abbildung 38: Auftragung der Viskosität über die Molmasse für P1,3PS, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	62
Abbildung 39: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P1,3PS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $11.000 < M_w < 74.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	63
Abbildung 40: DSC Thermogram von P1,2PS, zweite Aufheizkurve gezeigt, exotherm aufwärts, vertikale, gestrichelte Linien markieren die Glasübergangspunkte, Molmassen als M_w .	63
Abbildung 41: Fließkurven von P1,2PS. Gemessen bei $150,0 \text{ }^\circ\text{C}$, Molmassen als M_w .	64
Abbildung 42: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P1,2PS, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	65
Abbildung 43: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für P1,2PS. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $10.500 < M_w < 48.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	65
Abbildung 44: DSC Thermogram von PES. M_w : $34.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, M_n : $14.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.	66
Abbildung 45: Fließkurven von PES, gemessen bei $150,0 \text{ }^\circ\text{C}$.	67
Abbildung 46: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für PES, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	68
Abbildung 47: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a des Fließens gegen M_w für PES. Schwarze Linie als Mittelwert und gestrichelte Linien als mittlere absolute Abweichung im Bereich $7.000 < M_w < 65.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, η_0 bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.	68
Abbildung 48: DMA Messung der Blends aus PBS und P2,3BS.	71
Abbildung 49: DSC Thermogramme für PBS/P2,3BS Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.	72
Abbildung 50: DSC Kurven für PBS, Aufheizphase nach der isothermen Kristallisation gezeigt.	73
Abbildung 51: Hoffmann-Weeks Plot für reines PBS, mit isothermen Kristallisationstemperaturen von $85, 90, 95$ und $100 \text{ }^\circ\text{C}$.	74
Abbildung 52: T_m^0 der PBS/P2,3BS Blends aufgetragen gegen den Anteil an P2,3BS.	74
Abbildung 53: DMA Messung der Blends aus PBS und P1,3PS, Die Auswertung des Maximums von G'' ergibt den T_g .	75

Abbildung 54: DSC Thermogram für PBS/P1,3PS Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.	76
Abbildung 55: Tm0 der PBS/P1,3PS Blends gegen den Anteil an P1,3PS.	77
Abbildung 56: DMA Messungen der Blends aus PBS und P1,2PS, die Auswertung des Maximums von G'' ergibt T _g	78
Abbildung 57: DSC Thermogram für PBS/P1,2PS Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.	79
Abbildung 58: Tm0 der PBS/P1,2PS Blends gegen den Anteil an P1,2PS.	80
Abbildung 59: DMA Messung der Blends aus PBS und PES, die Auswertung des Maximums von G'' ergibt den T _g	81
Abbildung 60: DSC Thermogram für PBS/PES Blends, zweite Aufheizphase dargestellt.	82
Abbildung 61: Tm0 der PBS/PES Blends gegen die Anteile an PES.	83
Abbildung 62: DMA Messungen der PBS/ESBO Blends.	86
Abbildung 63: Viskositäten und Glasübergangspunkte der PBS/ESBO Blends, η_0 bei 150,0 °C.	86
Abbildung 64: DMA Messungen der PBS/PEG 600 Blends.	88
Abbildung 65: Viskositäten und Glasübergangspunkte der PBS/PEG600 Blends, η_0 bei 150,0 °C.	88
Abbildung 66: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und PBS mit BDICD. Gemessen bei 150 °C und 0,5 s ⁻¹ , Platte-Platte 25 mm, 1000 μ m Spalt.	91
Abbildung 67: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und PBS mit BioA.	92
Abbildung 68: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und PBS mit BTBP.	94
Abbildung 69: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS und Kombinationen von BTBP, BDICD und BioA.	95
Abbildung 70: Prozentuale Änderung der Viskosität von PBS mit ESBO als Stabilisator.	96
Abbildung 71: DMA Messungen von kommerziellen Schmelzklebstoffen. RT-HM ist ein Klebstoff für Anwendungen bei Raumtemperatur und DF-HM für Tiefkühlanwendungen.	98
Abbildung 72: Vergleich der DMA-Profile zweier kommerzieller Schmelzklebstoffe mit mittelmolekularem PBS. RT-HM ist ein Klebstoff für Anwendungen bei Raumtemperatur und DF-HM für Tiefkühlanwendungen.	100
Abbildung 73: Vergleich der DMA Profile von PBS/P1,2PS Blends und reinem PBS.	102
Abbildung 74: Viskositäten und Glasübergangspunkte der Blends aus PBS und P1,2PS, η_0 bei 150 °C.	103
Abbildung 75: Vergleich der DMA Profile des PBS/P1,2PS 50/50 Blend, reinem PBS und RT-HM.	104
Abbildung 76: DMA Kurven der PBS/P1,2PS/PEG 600 Blends.	105
Abbildung 77: Viskositäten und Glasübergangspunkte der Blends aus PBS/P1,2PS/PEG 600, PBS/P1,2PS 1/1, η_0 bei 150 °C.	106

8.3 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Zielparameter für die zu entwickelnden Schmelzklebstoffe.....	38
Tabelle 2: Zusammenfassung des Destillats der PBS-Synthese aus Abbildung 24 zur Berechnung des Umsatzes und der Vergleich des Ergebnisses mit der Bestimmung durch Titration.....	47
Tabelle 3: Einfluss des Katalysators bei der PBS Synthese. Reaktionen mit vier Stunden Reaktionszeit wurden mit identischen Syntheserouten durchgeführt, η_0 bei 150 °C.	48
Tabelle 4: Anpassung der Temperaturprofile.	49
Tabelle 5: Synthesen von PBS, P2,3BS, P1,3PS, P1,2PS und PES, η_0 bei 150 °C.	49
Tabelle 6: Maximal erreichte Molmassen für die Homopolyester mit optimierten Syntheserouten, η_0 bei 150 °C.	50
Tabelle 7: T_m , T_c , T_{cc} und T_g von PBS. Gemittelte Werte.	53
Tabelle 8: T_m und T_g für P1,3PS, gemittelte Werte.	60
Tabelle 9: T_m , T_c , T_{cc} und T_g von PES, gemittelte Werte.	66
Tabelle 10: Zusammenfassung der Eigenschaften der fünf Homopolyester, η_0 bei 150 °C....	69
Tabelle 11: Eigenschaften der für die Blends verwendeten Polymere, η_0 bei 150,0 °C.....	70
Tabelle 12: Glasübergangstemperaturen für die Blends aus PBS und P2,3BS. Werte aus DMA-Messungen. ^{a)} Wert aus DSC.....	71
Tabelle 13: Glasübergangspunkte für die Blends aus PBS und P1,3PS.	76
Tabelle 14: Glasübergangspunkte für die Blends aus PBS und P1,2PS. Werte aus DMA Messungen. ^{a)} Wert aus DSC Messung.	78
Tabelle 15: Glasübergangspunkte für die Blends aus PBS und PES.	81
Tabelle 16: Glasübergangspunkte für die Blends von P2,3BS, P1,3PS, P1,2PS und PES mit PBS. Werte aus DMA Messungen. ^{a)} Wert aus DSC Messung.	84
Tabelle 17: Eigenschaften der verwendeten Polybutylensuccinate, a: DMA Messung, G'' Maximum als T_g ausgewertet, η_0 bei 150 °C.	85
Tabelle 18: Eigenschaften des verwendeten PBS für die Stabilitäts- und Stabilisierungsversuche, a: DMA Messung, G'' Maximum als T_g ausgewertet, η_0 bei 150,0 °C.	90
Tabelle 19: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit BDICD, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.	92
Tabelle 20: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit BioA, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.....	92
Tabelle 21: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit BTBP, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.....	94
Tabelle 22: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit Kombinationen von Stabilisatoren, t_0 : 60 s, t_1 : 48 h.	94
Tabelle 23: Viskositätswerte und die prozentualen Änderungen für PBS mit ESBO, t_0 : 60 s, t_1 : 15 h.....	97
Tabelle 24: Thermische Kennwerte und Viskosität zweier kommerzieller Schmelzklebstoffe, η_0 bei 150 °C.	99

Tabelle 25: Vergleich der thermischen Eigenschaften und der Viskosität von zwei kommerziellen Schmelzklebstoffen und PBS, η_0 bei 150 °C.....	99
Tabelle 26: Klebtests mit PBS (η_0 : 28,2 Pa·s) und zwei kommerziellen Klebstoffen, FA1-FA3: starker bis schwacher Faserausriss, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, Auftragstemperatur 150 °C.	101
Tabelle 27: Charakterisierung des verblendeten Polybutylenesuccinats und des P1,2PS, η_0 bei 150 °C.....	102
Tabelle 28: Vergleich der thermischen Eigenschaften und der Viskositäten von zwei kommerziellen Schmelzklebstoffen und PBS, η_0 bei 150 °C.....	104
Tabelle 29: Klebtests mit PBS (η_0 : 28,2 Pa·s), PBS/P1,2PS (η_0 : 9,7 Pa·s), FA 1-FA 3: starker bis schwacher Faserausriss, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, Auftragstemperatur 150 °C.....	105
Tabelle 30: Klebtests mit PBS (η_0 : 28,2 Pa·s), PBS/P1,2PS 1/1 (η_0 : 9,7 Pa·s), PBS/P1,2PS/PEG600 4,5/4,5/1 (η_0 : 4,9 Pa·s), FA 1-FA 3: starker bis schwacher Faserausriss, A: Adhäsionsversagen, KF: Kohäsionsversagen, Auftragstemperatur 150 °C.	106

8.4 ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

δ	Phasenverschiebung
η_0	Ruhescherviskosität
η	Viskosität
ρ	Dichte
τ	Schubspannung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
A	Fläche
BDICDI	Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid
BioA	Bio Adimide 500 XT
BTBP	Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphat
bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
DF-HM	Deep freeze-Hotmelt
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ESBO	Epoxidiertes Sojabohnenöl
F	Kraft
FA 1	schwacher Faserausriss
FA 2	mittlerer Faserausriss
FA 3	starker Faserausriss
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
g	Gramm
G^*	Komplexes Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
Gew.-%	Gewichtsprozent
G_m	freie Gibbs Energie des Mischens
h	Stunde
HDPE	High density-Polyethylen
H_m	Mischungsenthalpie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
K	Gleichgewichtskonstante
KF	Kohäsionsversagen
LCST	obere kritische Lösungstemperatur
LDPE	low density-Polyethylen
M	Molmasse
m	Masse
min.	Minute
M_c	kritische Molmasse für Verschlaufungen
M_n	zahlengemittelte Molmasse
M_w	massengemittelte Molmasse
p	Umsatz
P1,2PS	Poly-1,2-propylensuccinat
P1,3PS	Poly-1,3-propylensuccinat
P2,3BS	Poly-2,3-butylensuccinat
PBF	Polybutylenfurmarat
PBS	Polybutylensuccinat
PCL	Polycaprolacton

PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PEG600	Polyethylenglycol 600
PES	Polyethylensuccinat
PET	Polyethylenterephthalat
PHA	Polyhydroxyadepat
PHB	Polyhydroxybutyrat
PLA	Polymilchsäure
P_n	Polymerisationsgrad
PP	Polypropylen
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
rpm	rounds per minute
RT-HM	room temperature-Hotmelt
s	Sekunde
S_m	Mischungsentropie
SZ	Säurezahl
TBT	Tetra- <i>n</i> -butylorthotitanat
T_c	Kristallisationstemperatur
T_{cc}	Kalkkristallisationstemperatur
T_g	Glasübergangspunkt
TGA	thermogravimetrische Analyse
T	Temperatur
T_m	Schmelzpunkt
T_m^0	Gleichgewichtsschmelzpunkt
UCST	untere kritische Lösungstemperatur
V	Volumen
z.B.	zum Beispiel
\bar{X}_n	zahlengemittelter Polymerisationsgrad

8.5 CHEMIKALIENVERZEICHNIS

1,2-Propandiol	$\geq 99,5 \%$	Roth
1,3-Propandiol	99,9 %	VWR
1,4-Butandiol	$\geq 99 \%$	Alfa Aeser
2,3-Butandiol	$\geq 98 \%$	Merck
Bernsteinsäure	$\geq 99 \%$	Merck
BioAdimide 500 XT	k.A.	RheinChem
Bis(2,6-diisopropylphenyl)-carbodiimid	$> 98 \%$	TCI
Chloroform	$\geq 99,5 \%$	Chemsolute
Ethylenglycol	$\geq 99 \%$	Roth
Everfos-626	$> 98 \%$	Everspring
Polyglycol 600	k.A.	Clariant
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure monohydrat	$> 98,5 \%$	Alfa Aeser
Tetra- <i>n</i> -butyltitanat	$\geq 98 \%$	Merck